

Andrzej DYTKOWICZ, Wojciech SZKLINIARZ

Politechnika Śląska - Gliwice

Instytut Inżynierii Materiałowej - Katowice

OCENA ZAWARTOŚCI FAZY β W DWUFAZOWYCH STOPACH TYTANU

Streszczenie. W pracy opisano zastosowanie metody rentgenowskiej do oceny ilościowej fazy β w dwufazowych stopach tytanu $\alpha + \beta$.

Dla porównania prowadzono takie same badania z zastosowaniem metod metalografii ilościowej.

Uzyskane wyniki potwierdziły w pełni przydatność metody rentgenowskiej w analizie strukturalnej stopów tytanu.

1. WSTĘP

W ostatnich latach znacznie rozszerzyły się dziedziny zastosowania stopów tytanu w charakterze konstrukcyjnych, żarowytrzymałych i odpornych na korozję materiałów.

Klasyfikując stopy tytanu na podstawie ich struktury można je podzielić na trzy podstawowe grupy:

- stopy α ,
- stopy $\alpha + \beta$,
- stopy β .

Najliczniejszą grupę stopów tytanu stanowią szeroko stosowane w przemyśle nisko-, średnio- i wysokostopowe dwufazowe stopy $\alpha + \beta$. Charakteryzują się one bardzo wysokimi własnościami wytrzymałościowymi ($R_m \sim 1200$ MPa) i możliwością dalszego umocnienia w procesach obróbki cieplnej (utwardzanie dyspersyjne). Szerokie wykorzystanie stopów tytanu byłoby niemożliwe bez rozszerzania ich produkcji i bez znacznych osiągnięć w dziedzinie metaloznawstwa stopów tytanu.

Badania metaloznawcze [1-3] pozwoliły na ujawnienie przemian fazowych, ustalenie związków pomiędzy mikrostrukturą a własnościami i opracowanie podstaw obróbki cieplnej. Intensywność umocnienia stopów Ti zależy od zawartości pierwiastków stopowych, struktury i ilości oraz stopnia dyspersji umacniającej fazy [2].

Wiadomo, że skład fazowy dwufazowych stopów tytanu w zależności od parametrów obróbki cieplnej może zmieniać się w bardzo szerokich granicach przy tym samym składzie chemicznym stopu. Związane to jest ze zmianami w rozdziale pierwiastków stopowych pomiędzy poszczególne fazy α i β .

Własności wytrzymałościowe dwufazowych stopów tytanu zależą przede wszystkim od procentowej zawartości faz, przy czym o własnościach plastycznych decyduje obecność w strukturze stopu pierwotnej fazy α .

Stopy tytanu w porównaniu z innymi materiałami konstrukcyjnymi charakteryzują się całym szeregiem szczególnych przemian, a niektóre z przemian możliwe są do zbadania tylko w oparciu o metody rentgenowskie. Do ilościowego określania zawartości fazy β w dwufazowych stopach tytanu stosuje się kilka metod, z których najważniejsze to: metalograficzne, rentgenowskie i elektrochemiczne [4,5].

W pracy badano możliwość zastosowania metody dyfraktometrycznej do ilościowej analizy fazy β w dwufazowych stopach tytanu.

2. TEORETYCZNE PODSTAWY METODY BEZPOŚREDNIEGO PORÓWNANIA

Metoda bezpośredniego porównania, zaproponowana przez Averbacha i Cohena [6], jest wygodną metodą określania ilościowego składu fazowego układów dwufazowych. Zakłada się w tej metodzie, że jedna z faz jest wewnętrznym wzorcem dla drugiej fazy. Metoda ta opiera się wprost proporcjonalnej zależności oświetlanej objętości fazy i oświadczonej intensywności promieniowania ugiętego na płaszczyznach krystalograficznych danej fazy. Zależność między całkowitą intensywnością I promieniowania ugiętego pod kątem θ na wybranych płaszczyznach krystalograficznych danej fazy dla określonych warunków ekspozycji podaje równanie (1)

$$I = K \frac{1}{V} F^2 p (L.P.) e^{-2M} A(\theta) v, \quad (1)$$

gdzie:

- F - czynnik struktury dla komórki elementarnej,
- v - objętość komórki elementarnej rozpatrywanej fazy,
- p - czynnik krotności płaszczyzn sieciowych,
- (L.P.) - czynnik Lorentza - polaryzacyjny,
- e^{-2M} - czynnik temperaturowy Debye - Wallera,
- A(θ) - czynnik absorbcyjny,
- θ - kąt Bragga,
- K - wartość stała dla danych warunków ekspozycji, niezależna od rodzaju i ilości uginającej fazy oraz od położenia wybranych linii dyfrakcyjnych. Znajomość wartości tej stałej jest potrzebna jedynie w przypadku określania intensywności bezwzględnych.

Równanie (1) można zapisać osobno dla $Ti - \alpha$ i $Ti - \beta$. Z równań tych, przy założeniu, że:

$$V_{\alpha} + V_{\beta} = 100\%, \quad (2)$$

gdzie:

V_{α}, V_{β} - udziały objętościowe odpowiednio fazy α i β w stopie, otrzymuje się równanie określające udział fazy:

$$V = \frac{C \frac{I_{\beta}}{I_{\alpha}}}{1 + C \frac{I_{\beta}}{I_{\alpha}}} 100\%, \quad (3)$$

gdzie:

$$C = \frac{R_{\alpha}}{R_{\beta}} \quad (4)$$

$$R = \frac{1}{v^2} F^2 p (\text{L.P.}) e^{-2M} A(\theta). \quad (5)$$

Poniżej omówione zostaną czynniki występujące w równaniu (1), potrzebne do obliczenia wartości $R(5)$.

W przypadku metody dyfraktemetrycznej z użyciem krystalicznego monochromatora czynnik Lorentza - polaryzacyjny dany jest wzorem:

$$(\text{L.P.}) = \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cdot \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (6)$$

α - kąt Bragga dla płaszczyzn uginających monochromatora.

Czynnik strukturalny ma postać:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^m f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)}, \quad (7)$$

gdzie:

f_n - czynnik rozpraszania atomowego, zależny od rodzaju atomu bądź jonu znajdujące się w węzle sieci krystalicznej,

m - ilość węzłów sieci w komórce elementarnej.

Czynnik rozpraszania atomowego określony jest wzorem zamieszczonym między innymi w "Sprawozniku" Mirkina [7]:

$$|f| = f_0 + \Delta f'_k + \frac{1}{2} \frac{(\Delta f''_k)^2}{f_0 + \Delta f'_k}, \quad (8)$$

w którym f_0 oznacza czynnik rozpraszania atomowego dla promieniowania o dużo mniejszej długości fali niż długość fali odpowiadająca krawędzi absorpcji K pierwiastka rozpraszającego promieniowanie, $\Delta f'_k, \Delta f''_k$ - poprawki uwzględniające oddziaływanie poziomu K atomu pierwiastka rozpraszającego promieniowanie. Czynniki temperatury e^{-2M} uwzględnia wpływ oscylacji termicznych atomów na intensywność całkowitą promieniowania ugiętego. Czynniki te są określone wzorem:

$$e^{-2M} = e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}. \quad (9)$$

Wartość B oblicza się ze wzoru podanego w wielu podręcznikach [7,8].
Czynnik absorpcyjny $A(\theta)$ podany jest wzorem:

$$A(\theta) = \frac{1}{2\mu} \frac{\sin(2\theta - \varphi)}{\sin(2\theta - \varphi) + \sin\theta}, \quad (10)$$

gdzie:

- μ - średni liniowy współczynnik absorpcji,
- φ - kąt padania promieniowania na próbkę.

W przypadku metody dyfraktometrycznej $\varphi = \theta$, a więc $A(\theta) = \frac{1}{2\mu}$.

Do czynników, które utrudniają analizę i wpływają na jej dokładność zalicza się takie czynniki, jak: mikroabsorpcja, ekstynkcja, wielkość ziarna, tekstura i stan powierzchni próbki. Czułość i dokładność analizy można znacznie poprawić przez dobór promieniowania i wykorzystania optymalnego dla danych warunków zestawu linii interferencyjnych. Szereg prac dotyczących powyższej metody wyczerpująco omawia wpływ wymienionych czynników i podaje oryginalne sposoby ich eliminowania oraz polepszenia wykrywalności i podnoszenia dokładności [9].

3. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

3.1. Materiał do badań

Badania prowadzono na próbkach trzech różnych dwufazowych stopów tytanu $\alpha + \beta$, różniących się zawartością pierwiastków stopowych, szczególnie stabilizatorów fazy β (Mo, V, Cr, Fe, Mn). Skład chemiczny stopów przedstawiono w tabelicy 1.

Próbki do badań pobierano z prętów walcowanych o średnicy 0,016 m.

Tabela 1

Skład chemiczny badanych stopów

Gatunek stopu	Skład chemiczny, [%]					
	Al	Mo	V	Mn	Cr	Fe
OT-4	3,64	-	-	1,82	-	0,09
WT 3-1	6,02	2,22	-	0,01	1-43	0,37
WT-22	4,72	4,30	4,60	0,02	0,86	0,89

3.2. Badania rentgenowskie

Kąt θ wyznaczane metodą maksimum, aprezymując wierzchołek krzywej dyfrakcyjnej parabolą i obliczając jej maksimum. Obliczając czynniki F^2 i p

posłużono się wskazówkami zawartymi w [7,10], lecz nie uwzględniano wpływu dodatków stopowych na wartość czynnika f .

Obliczenia czynnika Lorentza - polaryzacyjnego wykonano wg wzoru (6), gdzie $\alpha = 22,48^\circ$, jako że w badaniach użyto monochromatora, w którym promienie ugięły się na płaszczyznach $\{200\}$ monokryształu LiF ($d = 2,014 \text{ \AA}$).

Przyjęto, że wartości czynników: absorpcyjnego i temperaturowego są takie same obu faz. Założenie to jest jednak o tyle zawodne, o ile możliwa jest segregacja pierwiastków w materiale.

Pomiary wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim JDX - 7 S firmy JEOL, posiadającym pionowy układ ogniskowania oraz podwójny układ szczelin Sellera. W pomiarach przyjęto stałe jednakowy układ szczelin ograniczających wiązkę promieni rentgenowskich: szczelina wejściowa 1° , szczelina odbiorcza $0,1 \text{ mm}$, przeciwzakłóceńowa 1° oraz szczelina wyjściowa monochromatora $0,1 \text{ mm}$. Źródłem promieniowania była lampa miedziana pracująca przy napięciu 35 kV i prądzie 44 mA , a detektorem licznik scyntylacyjny zasilany napięciem 1050 V .

Rejestrowano graficznie natężenie promieniowania odbitego od płaszczyzn $\{012\}_\alpha$ i $\{200\}_\beta$ w funkcji 2θ przy szybkości obrotu licznika $(\frac{1}{8})^\circ/\text{min}$. (2θ) i szybkości przesuwu taśmy rejestratora $0,6 \text{ m/h}$.

Pomiar dla każdego stopu wykonano czterokrotnie, każdorazowo wyjmując próbkę z uchwytu dyfraktometru w celu zmniejszenia wpływu ewentualnej niejednorodności materiału.

Natężenie linii dyfrakcyjnych mierzono jako pole pod krzywymi dyfrakcyjnymi przy użyciu planimetru biegunowego. Każdą linię planimetrowano pięciokrotnie. Przykłady rentgenogramów badanych stopów przedstawia rys. 1. Wartość współczynnika C obliczano zgodnie ze schematem podanym w rozdziale 2, z tym że objętość komórki elementarnej wyznaczano dla każdego stopu osobno (tabl. 2).

Choć zaobserwować wpływ dodatków stopowych na wartość współczynnika C a tym samym i na dokładność pomiaru, obliczenia wykonano używając współczynników C , wyznaczonych dla każdego stopu osobno, a następnie używając średniej wartości \bar{C} .

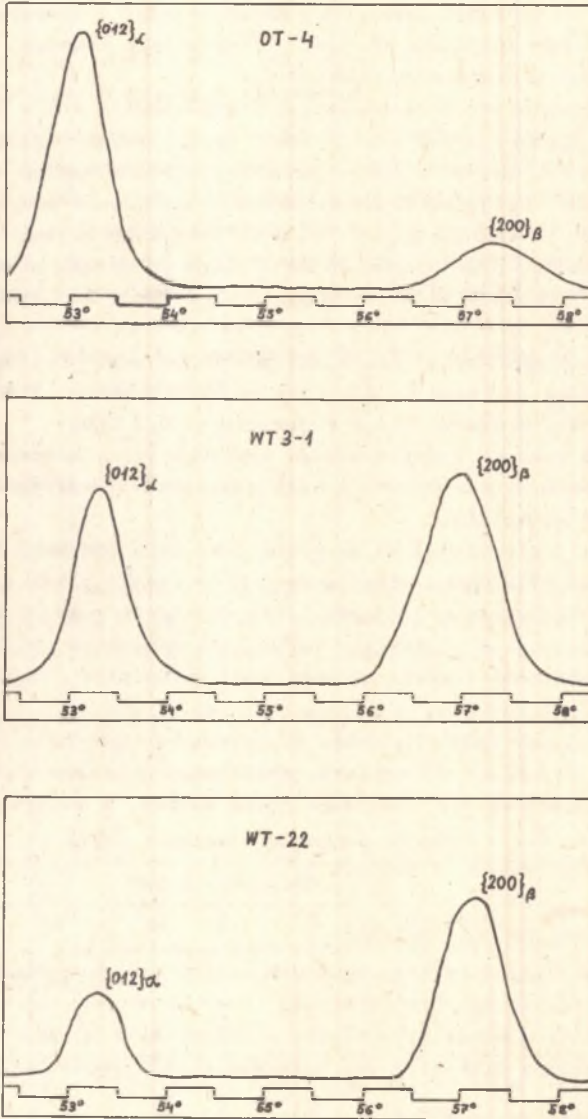
Wyniki obliczeń podano w tablicy 3.

3.3. Badania metalograficzne

Obserwacje mikrostruktury badanych stopów przeprowadzono na mikroskopie świetlnym firmy Reichert typu MeF-2.

Próbki trawione w odczynniku Krolla o składzie: 2 ml HF , 10 ml HNO_3 i $88 \text{ ml H}_2\text{O}$. Przykłady mikrostruktur badanych stopów przedstawiono na rysunkach 2-4.

Struktura stopu OT-4 składa się z drobnych płytek fazy β (ciemna), rozmieszczonych bardzo nierównomiernie w osnowie fazy α (rys. 2).



Rys. 1. Dyfraktogramy linii $\{012\}_\alpha$ i $\{200\}_\beta$ badanych stopów tytanu

Wartości czynników koniecznych do obliczenia współczynnika C
w równaniu (3) dla badanych stopów

Stop	hkl	θ [°]	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	$\frac{\sin \theta}{\lambda}$	r	F ²	p	L.P.	$\frac{1}{v^2}$	R	$C = \frac{R\alpha}{R\beta}$
OT-4	012 _{α}	26,530	0,44667	0,2899	12,705	161,42	8	6,580	$8,11 \times 10^{-4}$	6,892	0,3759
	200 _{β}	28,591	0,47856	0,31065	12,193	594,68	6	5,718	$8,99 \times 10^{-4}$	18,3348	
WT3-1	012 _{α}	26,651	0,44855	0,2912	12,705	161,42	8	6,580	$8,35 \times 10^{-4}$	7,092	0,3957
	200 _{β}	28,473	0,47675	0,3095	12,193	594,68	6	5,718	$8,78 \times 10^{-4}$	17,923	
WT-22	012 _{α}	26,631	0,44825	0,2910	12,705	161,42	8	6,580	$8,30 \times 10^{-4}$	7,055	0,3843
	012 _{β}	28,598	0,478662	0,31072	12,193	594,68	6	5,718	$8,99 \times 10^{-4}$	18,3593	

Tablica 3

Zawartość fazy β w badanych stopach tytanu

Gatunek stopu	I_{β}/I_{α}	C	\bar{C}	v_{β} (C) [%]	v_{β} (\bar{C}) [%]	v [%] metoda punktowa	v [%] Eqiquant
OT-4	0,3025	0,3759	0,3853	10,21	10,43	13,20	7,34
WT 3-1	1,6550	0,3957	0,3853	39,57	38,94	41,40	28,65
WT-22	3,2008	0,3843	0,3853	55,16	55,22	60,20	68,50

Stop WT 3-1 posiada równoosiową strukturę bardzo drobnych wydzieleni fazy α (jasna) w osnowie fazy β (rys. 3).

W przypadku stopu WT - 22 w osnowie fazy β (jasna) obserwuje się drobne, iglaste wydzielenia fazy α , równomiernie rozłożone w osnowie (rys. 4).



Rys. 2. Mikrostruktura stopu OT-4, mikroskop świetlny, pow. 500 x



Rys. 3. Mikrostruktura stopu WT3-1 mikroskop świetlny, pow. 500 x



Rys. 4. Mikrostruktura stopu WT-22, mikroskop świetlny, pow. 500 x

Następnie próbki dotrawiano w odczynniku do głębokiego trawienia (10 cz. HF, 2 cz. HNO_3 , 30 cz. H_2O) w celu dokonania pomiarów ilościowych zawartości fazy β metodą punktową [12] na mikrofotografiach wykonanych na mikroskopie skaningowym JSM-51, przy napięciu przyspieszającym 10 kV i powiększeniu 3000 x.

Do mikrofotografii o wymiarach 9 x 14 cm (powiększenie całkowite 3000 x) przykładano siatkę punktową z $N = 504$ punktami. Dla każdego stopu pomiarów dokonano na 10 mikrofotografiach wykonanych z losowo wybranych miejsc

próbki. W metodzie tej estymator objętości względnej wyraża się stosunkiem punktów trafiających w cząstki β do całkowitej liczby punktów rzucających.

Ponadto udział objętościowy fazy β wyznaczano przy zastosowaniu automatycznego analizatora obrazu typu Epiquant sprzężonego z mikroskopem świetlnym.

Dla każdego stopu dokonano analizy 10 pól o wymiarach $0,4 \pm 0,4$ mm, przy powiększeniu 500 x. Wyniki tych dwóch niezależnych określeń względnego udziału objętościowego fazy β przedstawiono w tablicy 3.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Procentową zawartość fazy β w dwufazowych stopach Ti obliczano na podstawie wzoru (3). Z tablic 1 i 3 wynika, że ze wzrostem zawartości stabilizatorów fazy β (Mo, V, Cr, Mn, Fe) wzrasta w strukturze udział fazy β .

Porównanie wyników trzech różnych metod określania zawartości fazy β w strukturze wskazuje pełną przydatność metody rentgenowskiej i metody punktowej do tych celów.

Wyniki uzyskane w oparciu o te metody różnią się stosunkowo nieznacznie i różnice te mieszczą się w granicach błędu pomiaru tych metod. Wyższe zawartości fazy β uzyskane w oparciu o metodę punktową w porównaniu z metodą rentgenowską należy tłumaczyć tym, że w metodzie punktowej nie uwzględniono obecności bardzo drobnych wydzieleni wtórnej fazy α w obrębie fazy β , powstałych na skutek rozpadu metastabilnej fazy β w procesie ochłodzenia po przeróbce plastycznej. Widoczne są one jako jasne wydzielenia w obrębie fazy β (szara) na rys. 5.



Rys. 5. Mikrostruktura stopu WT 3-1, mikroskop skaningowy, pow. 3000 x

Nieuwzględnienie tego faktu, powoduje, że wyniki metody punktowej należy traktować jako zawyżone. Różnica w udziałach objętościowych fazy β , wyznaczonych metodą punktową i rentgenowską, może być traktowana jako procentowa zawartość wtórnej fazy α . Ma to szczególne znaczenie, ponieważ wydzielenie wtórnej fazy α w obrębie fazy β stanowi o umocnieniu stopu.

Porównanie wyników uzyskanych za pomocą dwóch pierwszych metod z wynikami uzyskanymi w oparciu o automatyczną analizę obrazu na urządzeniu Epiquant (tabl. 3) wskazuje na niecelowość stosowania tej ostatniej dla rozpatrywanego przypadku.

Przy obecności w strukturze stopu bardzo drobnych wydzieleni fazy β i małej zdolności rozdzielczej mikroskopu świetlnego nie zaleca się stosowania tego urządzenia w przypadku analizowanych stopów.

Przeprowadzone badania potwierdziły w pełni przydatność dyfraktometrycznej oceny zawartości fazy β w strukturze dwufazowych stopów tytanu. Z tablicy 3 wynika, że udziały objętościowe wyznaczone przy uwzględnieniu współczynnika C , liczonego dla każdego stopu osobno i jako wartość średnia dla wszystkich trzech stopów różnią się bardzo nieznacznie. Wynika z tego uniwersalność równania (3) i możliwość stosowania go dla wszystkich stopów dwufazowych niezależnie od składu chemicznego stopu. W ten sposób bardziej celowe jest stosowanie metody dyfraktometrycznej niż metody punktowej z uwagi na mniejszą pracochłonność tej pierwszej. Dla pełnego scharakteryzowania struktury zaleca się stosować obydwie metody równocześnie.

5. WNIOSKI

a. Metoda dyfraktometryczna jest optymalną metodą wyznaczania udziału objętościowego fazy β .

b. Przy wyznaczaniu udziału objętościowego fazy β dla wszystkich stopów dwufazowych proponuje się wykorzystywać równanie (3):

$$V = \frac{0,3853 \frac{I_{\beta}}{I_{\alpha}}}{1 + 0,3853 \frac{I_{\beta}}{I_{\alpha}}} \cdot 100\%.$$

c. Metoda punktowa w oparciu o zdjęcia wykonane przy dużym powiększeniu może również służyć jako metoda wyznaczania procentowej zawartości fazy β i jest cennym uzupełnieniem.

d. Ze względu na małą zdolność rozdzielczą mikroskopu świetlnego i obecność w strukturze stopu bardzo drobnych wydzieleni fazy nie zaleca się stosować w przypadku badanych urządzeń typu Epiquant do wyznaczania zawartości faz.

LITERATURA

- [1] Sołowina O.P., Głazunow S.G. - Żaroproocnyje titanowyje spławy. Moskwa 1976.
- [2] Kołaczew B.A. i inni - Miedziowiedienije i termiczieskaja obrabotka swietnych miedziow i spławow. Moskwa, 1972.
- [3] Głazunow S.G. i inni - Konstrukcejnyje titanowyje spławy. Moskwa 1974.
- [4] Jermołowa M.I. - Zawodskaja Laboratorija 1965, nr 5, s. 577.
- [5] Guskowa E.I., Jermołowa M.I. - Zawodskaja Laboratorija. 1972, nr 1, s. 48.
- [6] Averbach B.L., Cohen M.: Trans AIME 176/1948.
- [7] Mirkin L.I. - Sprawoznik po rentgenostrukturnomu analizu polikristalłow. Moskwa 1961.
- [8] Taylor A. - X-Ray Metallography, J. Wiley London 1961.
- [9] Karp J., Ratuszek W., Pofelska J. - Zeszyty naukowe AGH. Metalurgia i odlewnictwo. z. 37 1970.
- [10] Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN, Warszawa 1964.
- [11] Kartoteka JCPDS.
- [12] Ryś J. - Wstęp do metalografii ilościowej. Wyd. "Śląsk" Katowice, 1970.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ β -ФАЗЫ
В ДВУХРАЗНЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВАХ $\alpha + \beta$

Р е з ю м е

Содержание β -фазы определяли на основании составления интегральных интенсивностей рентгеновских линий $\{012\}$ α -Ti и $\{200\}$ β -Ti, отнесенных соответственно к теоретическим значениям интенсивностей этих линий, полученных расчетным путем.

Для расчета содержания β -фазы по отношению к экстремальным значениям интенсивностей I_{α} и I_{β} была получена формула.

THE APPLICATION OF RENTGENOSTRUCTURAL METHOD
TO CALCULATE VOLUME FRACTION β -PHASE
IN THE TITANIUM ALLOYS $\alpha + \beta$

S u m m a r y

The paper is in two parts. The first develops the formulae and method needed to calculate volume fraction β -phase in the titanium alloys $\alpha + \beta$.

The second part describes the application of the renrgenostructural method to three different titanium alloys $\alpha + \beta$. The procedure outlined here is most favorably to all two-phases titanium alloys $\alpha + \beta$.