

Властивості сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn в області температур мартенситного перетворення

Ю. М. Подрезов, доктор фізико-математичних наук

О. М. Іванова

М. В. Буланова, доктор хімічних наук

О. А. Щерецький*, доктор технічних наук

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

*Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ

Досліджено сплави на основі інтерметаліду Ti_3Sn , в яких відбувається мартенситне перетворення. Воно супроводжується екстремальним збільшенням демпфуючої ємності та значним зниженням модуля пружності в області температури перетворення. Порівняльний аналіз результатів показує, що бінарний і леговані сплави мають схожий характер температурної залежності цих величин, а найбільш екстремальні значення демонструє сплав $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ ($E = 3,2$ ГПа, $Q^{-1} = 0,25$).

Титанові сплави використовуються у якості матеріалів для ортопедичних протезів. Однією з головних вимог до таких матеріалів є наявність низького модуля пружності, який повинен бути максимально близьким до модуля пружності кісток людини (10 – 15 ГПа) [1]. Таким вимогам задовольняють матеріали, які зазнають мартенситного перетворення і демонструють ефект супереластичності, ним зумовлений. До таких матеріалів відносяться сплави систем Ti – Nb, Ti – Mo, Ti – V та мультикомпонентні сплави на їх основі, модуль пружності яких знаходиться на рівні 25 – 40 ГПа.

В роботах Фляйшера зі співробітниками [2] показано, що сплави системи Ti-Sn також мають перспективи використання їх в якості низькомодульних матеріалів. Зокрема повідомляється, що двофазні Ti + Ti_3Sn сплави складу $Ti_{80}Sn_{20}$ та $Ti_{78}Sn_{22}$ мають низький модуль пружності (50 – 70 ГПа) і при цьому демонструють високу демпфуючу ємність близько $Q^{-1} = 0,05$, а стехіометричний інтерметалід Ti_3Sn демонструє $Q^{-1} = 0,15$ при кімнатній температурі. Наші подальші дослідження показали, що висока демпфуюча ємність і аномально низький модуль Юнга в сплавах системи Ti – Sn зумовлені наявністю інтерметалідної фази Ti_3Sn . Цей інтерметалід зазнає мартенситного перетворення із орторомбічної в гексагональну фазу [3] поблизу кімнатної температури і демонструє злам температурної залежності модуля Юнга та пік демпфуючої ємності під час перетворення. Згідно з рівноважною фазовою діаграмою [4] інтерметалід Ti_3Sn існує у вузькій області гомогенності від 22,8 до 25,2 ат. % Sn при температурі солідус і плавиться конгруентно при 1670 °C

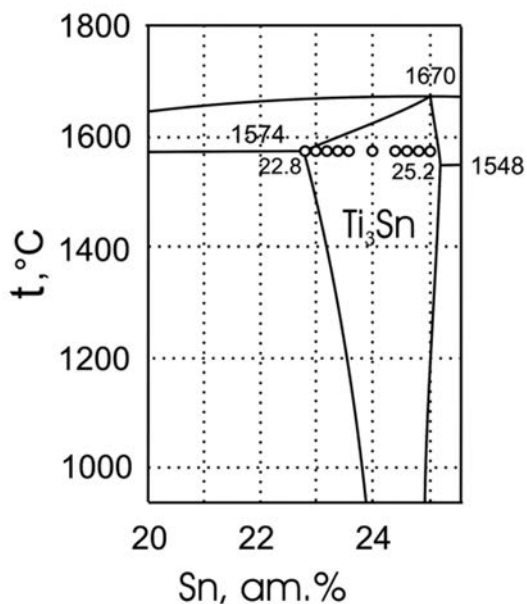


Рис. 1. Фрагмент рівноважної фазової діаграми Ti – Sn.

(рис. 1). При зниженні температури область гомогенності звужується до значення вмісту олова 24,5 ат. %, а при кімнатній температурі знаходиться у вузькому діапазоні концентрацій 22,8 – 25,2 ат. % Sn. В роботах [3, 5] показано, що саме вміст цієї фази призводить до різкого зниження модуля Юнга та підвищення демпфуючої ємності. Стехіометричний інтерметалід Ti₃Sn має модуль Юнга 7 ГПа, вимірний як в статичних [6, 7] так і в динамічних [5] експериментах. Модуль пружності цих сплавів виявляється навіть нижчим за модуль кісток людини. Тому зявляється можливість їх використання в якості матеріалу ортопедичних протезів.

Виходячи з цього, робота спрямована на дослідження поведінки демпфуючої ємності та модуля Юнга в концентраційній області гомогенності інтерметаліду та впливу легуючих домішок цирконію та алюмінію на ці характеристики.

Дослідження фазових діаграм трикомпонентної системи Ti – Sn – Zr [8] та дослідження Корнілова зі співробітниками системи Ti – Sn – Al [9] показали, що легування цирконієм та алюмінієм розширює область гомогенності і в однофазному стані опиняються сплави, які містять 1 % легуючого елемента. Об'єктом нашого дослідження було обрано сплави – бінарний Ti_{75,5}Sn_{24,5} та легований 1 % алюмінієм або цирконієм. Всі сплави є однофазними (Ti₃Sn), при цьому цирконій заміщує атоми титану, а алюміній – атоми олова в ґратці інтерметаліду. Разом з тим легуючі елементи можуть впливати на характеристики мартенситного перетворення, змінюючи величину модуля Юнга, демпфуючої ємності та температуру перетворення.

Зразки виплавляли методом електродугової плавки з використанням вольфрамового електроду на мідному охолоджуваному водою поді в атмосфері аргону, очищеній додатково розплавленим титановим геттером. Для отримання гомогенного за складом зразка його тричі перевертали та переплавляли. Чистота вихідних матеріалів: Ti – 99,9 %, Sn – 99,999 %. Температурну залежність модуля Юнга та демпфуючої ємності tgφ досліджуваних матеріалів вивчали методом динамічного механічного аналізу. Прямокутні зразки розміром 3 x 3 x 30 мм піддавали динамічному навантаженню за схемою триточкового вигину з частотою 1 Гц. При цьому здійснювали циклічні нагрівання та охолодження зразків від –100 °C до 350 °C зі швидкістю 3 град/хв. Сумарний час кожного експерименту становив 10 годин. За цей проміжок часу здійснювали два цикли нагріву-охолодження. За такою методикою були досліджені зразки нестехіометрич-

ного за складом інтерметаліду $Ti_{75,4}Sn_{24,5}$, а також сплави на його основі. На рис. 2 представлені залежності зміни модуля Юнга (1) та демпфуючої ємності (2) від часу експерименту, пунктиром показано зміну температури від часу (3).

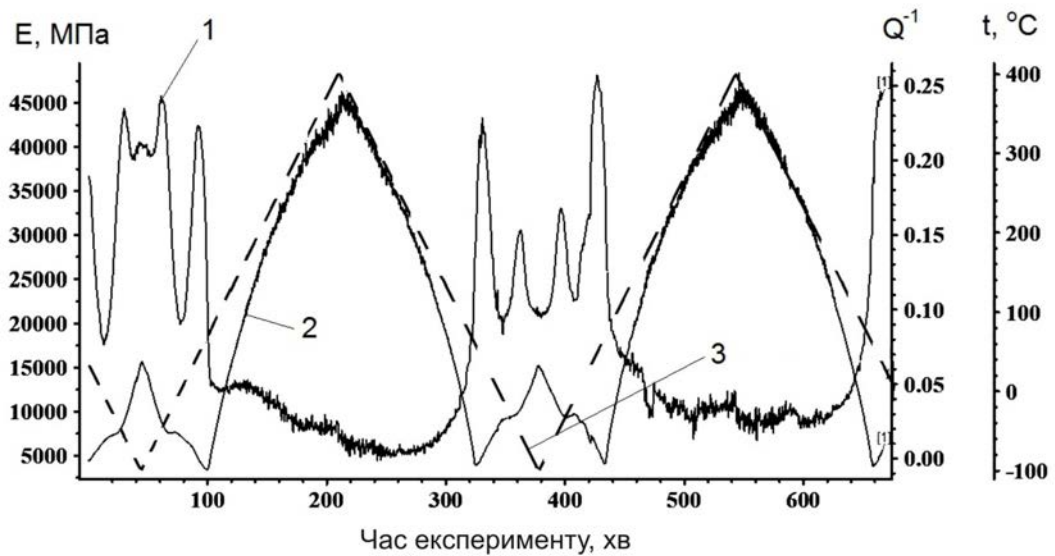


Рис. 2. Зміна модуля Юнга E , демпфуючої ємності Q^{-1} та температури t від часу експерименту сплаву $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$.

Видно, що в області мартенситного перетворення відбувається зміна властивостей: модуль пружності різко знижується, а демпфуюча ємність різко зростає. Температурні залежності досліджених властивостей в циклі нагрівання – охолодження практично симетричні. Це свідчить про подібність механізмів прямого та зворотнього перетворень. Температурна залежність демпфуючої ємності містить два піки, яким відповідають два мінімуми модуля Юнга. Мінімальне значення модуля пружності в обох сплавах досягається при температурі $65\text{ }^{\circ}\text{C}$. Максимальне значення демпфуючої ємності зафіксовано при нижчій температурі, яка для обох сплавів становить $50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Другий пік демпфуючої ємності і злам температурної залежності модуля Юнга досягається при температурі $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Подібним чином ведуть себе інші досліджені сплави: $Ti_{75,4}Sn_{24,5}Dy_{0,1}$ і $Ti_{75}Sn_{24}Al_1$. У табл. 1 представлені екстремальні значення модуля пружності та демпфуючих ємностей в області

Таблиця 1

Модуль пружності E та демпфуюча ємність Q^{-1} сплавів в області мартенситного перетворення

Сплав	E_{\min} , ГПа	$E(20)$, ГПа	Q^{-1}_{\max}	$Q^{-1}(20)$
$75,5Ti - 24,5Sn$	3,2	6	0,25	0,15
$75Ti - 25Sn$	7	10	0,28	0,1
$75Ti - 24Sn - 1Al$	12,3	21	0,22	0,08
$74Ti - 25Sn - 1Zr$	11	16	0,1	0,08
$75,4Ti - 24,5Sn - 0,1Dy$	13	23	0,14	0,12

мартенситного перетворення та при кімнатній температурі. З табл. 1 видно, що нестехіометричний інтерметалід $Ti_{75,4}Sn_{24,5}$ має аномально низький модуль пружності та дуже високу демпфуючу ємність в області мартенситного перетворення.

Інші сплави, хоча помітно поступаються інтерметаліду нестехіометричного складу, але також демонструють надзвичайно низький модуль пружності та високу демпфуючу ємність. На рис. 3 представлені температурні залежності механічних властивостей інтерметаліду $Ti_{75,4}Sn_{24,5}$ та $Ti_{75}Sn_{24}Zr_1$ в першому циклі нагрівання та наступному циклі охолодження. Видно, що легований цирконієм сплав має суттєво вищий модуль Юнга і нижчу демпфуючу ємність. Обидва сплави демонструють гістерезис в $10\text{ }^\circ\text{C}$ між прямим і зворотнім перетвореннями. Представлені результати свідчать про те, що тривалий динамічний вплив (10 годин) і два цикли термічної дії слабо вплинули на характер температурної залежності механічних властивостей (табл. 2). Слід відзначити деяке підвищення модуля пружності при збільшенні часу експерименту, яке спостерігалось не тільки в нестехіометричному інтерметаліді, але й в інших сплавах.

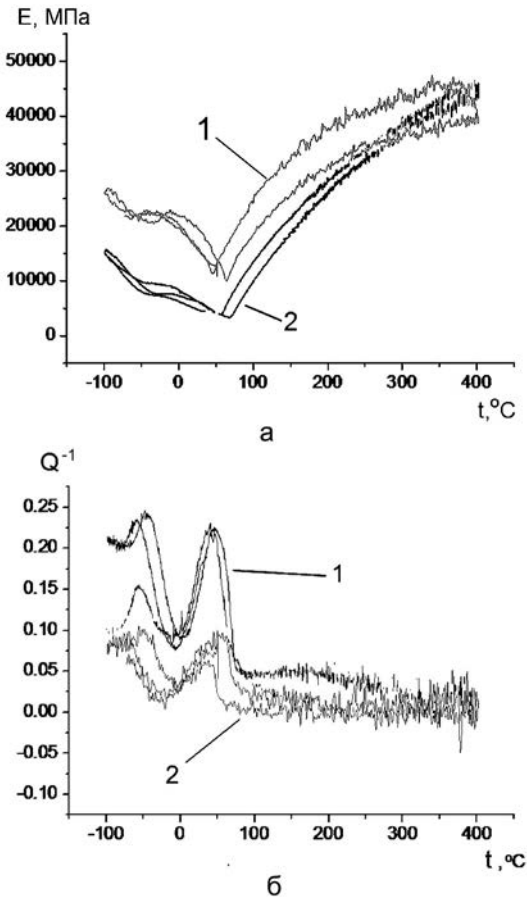


Рис. 3. Залежності модуля Юнга E (а) і демпфуючої ємності Q^{-1} (б) від температури. 1 – $Ti_{75,4}Sn_{24,5}$, 2 – $Ti_{75}Sn_{24}Zr_1$.

Таблиця 2

Екстремальні значення механічних характеристик і відповідна їм температура після різних циклів нагрівання (охолодження) сплаву $Ti_{75,4}Sn_{24,5}$

Цикли обробки	E_{min} , ГПа	t_{min} , $^\circ\text{C}$	Q^{-1}_{max}	t_{max} , $^\circ\text{C}$
1 нагрівання	3,2	66,7	0,25	45,3
1 охолодження	4,2	67,9	0,23	49,8
2 нагрівання	4,5	54,8	0,25	39,2
2 охолодження	4,5	66,7	0,26	38,0

Мінімальне значення модуля пружності спостерігається в області температур, де виявляється максимальна зміна деформації перетворення [7].

Проведені дослідження однофазних сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn методами динамічного механічного аналізу показали, що в цих сплавах спостерігається екстремальне зниження модуля пружності та збільшення демпфуючої ємності в області температури мартенситного перетворення. Значення модуля Юнга залишається дуже низьким, а демпфуючої ємності – дуже високим при кімнатній температурі для всіх досліджених сплавів. Найнижче значення модуля Юнга ($E = 6$ ГПа) та найвище значення демпфуючої ємності ($Q^{-1} = 0,15$) за кімнатних температур має бінарний сплав $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$, а легування алюмінієм та цирконієм зумовлює підвищення модуля Юнга і зниження демпфуючої ємності. Для всіх сплавів значення модуля Юнга наближається до значення модуля Юнга кісток людини, що робить ці сплави привабливими для медичного використання в якості матеріалу для ортопедичних виробів.

Література

1. Yamada Hiroshi. Strength of biological materials. – Hingtington (N.Y.) Krieger, 1973. – P. 297.
2. Wong C. R., Fleischer R. L. Low frequency damping and ultrasonic attenuation in Ti_3Sn -based alloys // J. Mater. Res. – 1994. – 9, No. 6. – P. 1441 – 1448.
3. Ivanova O., Karpets M., Yavari A. R. In situ X-ray diffraction study of the phase transformation in the non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn // J. Alloys Compd. – 2014. – 582. – P. 360 – 363.
4. Yin F., Tedenac J.C., Gascoin F. Thermodynamic modelling of the Ti – Sn system and calculation of the Co – Ti – Sn system // Comp. Coupl. of Phase Diagrams and Thermochem. – 2007. – 31. – P. 370 – 379.
5. Vdovychenko O.V., Bulanova M.V., Fartushna Yu.V. Dynamic mechanical behavior of intermetallide Ti_3Sn // Scripta Materialia. – 2010. – 62. – P. 758 – 761.
6. Окунь И.Ю., Котко А.В., Фирстов С.О. Аномальная пластичность в интерметаллиде Ti_3Sn // Электронная микроскопия и прочность материалов. Труды ИПМ НАН Украины. – 2007. – 14. – С. 12 – 20.
7. Буланова М.В., Подрезов Ю.М., Фартушна Ю.В. Влияние низкотемпературного фазового превращения на механическое поведение сплавов на основе интерметаллида Ti_3Sn // Электронная микроскопия и прочность материалов. Труды ИПМ НАН Украины. – 2010. – 17. – С. 72 – 82.
8. Saltykov V.A., Meleshevich K.A., Samelyuk A.V. The melting diagram of the Ti – Zr – Sn system below 40 at. % Sn // J. Alloys Compds. – 2009. – 473. – P. 341 – 346.
9. Корнилов И. И., Нартова Т.Т. Непрерывные твердые растворы металлидов Ti_3Al – Ti_3Sn в системе Ti – Al – Sn // ДАН СССР. – 1961. – 140, № 4. – С. 829 – 831.

Одержано 18.02.13

Ю. Н. Подрезов, О. М. Иванова, М. В. Буланова, А. А. Щерецкий

Свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_3Sn
в диапазоне мартенситного превращения

Резюме

Исследованы сплавы на основе интерметаллида Ti_3Sn методами динамического механического анализа. В этих сплавах происходит мартенситное превращение, которое сопровождается увеличением демпфирующей способности и сильным понижением модуля упругости в окрестности температуры превращения. Сравнительный анализ показывает, что бинарный и легированный сплавы имеют похожий характер температурной зависимости этих величин, а наиболее экстремальные значения демонстрирует сплав $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ ($E = 3,2$ ГПа, $Q^{-1} = 0,25$).

Yu. N. Podrezov, O. M. Ivanova, M. V. Bulanova, O. A. Shcheretskyi

Properties of the Ti_3Sn -based alloys in a region
of the martensitic transformation

Summary

Ti_3Sn -based alloys have been investigated using dynamical mechanical analysis. These materials undergo martensitic transformation which accompanies by increment of damping capacity and by strong reduction of Young's modulus at the temperatures close to the transformation. According to the results the binary alloy and alloys with addition have similar character of temperature dependence of the above mentioned parameters. The composition $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$ shows the higher value of Young's modulus and the lowest damping capacity ($E = 3.2$ ГПа, $Q^{-1} = 0.25$, respectively).

УДК 669.018.29

*Вплив системи легування на формування
структури високолегованих сталей при
гартуванні*

В. П. Горбатенко, доктор технічних наук, професор

Донецький національний технічний університет, Донецьк

Обговорюються причини виникнення максимуму твердості при певних температурах нагрівання високолегованих сталей під гартування і особливості впливу на його положення карбідоутворюючих і некарбідоутворюючих елементів. Основною причиною значного зростання твердості гартованої сталі при підвищенні температури нагрівання до певного рівня може бути виділення карбідів з аустеніту і зростання за рахунок цього долі мартенситу у структурі.

Як відомо, структура та властивості легованих сталей з високим вмістом карбідоутворюючих елементів насамперед залежать від умов розвинення