

УДК 669.01:669.296.017.12

О.М. Іванова, Ю.М. Подрезов, О.А. Щерецький
ОСОБЛИВОСТІ ДЕФОРМАЦІЇ ТА РУЙНУВАННЯ ПСЕВДОЕЛАСТИЧНИХ
СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДА Ti_3Sn

Досліджено статистичні та динамічні механічні властивості сплавів на основі інтерметаліда Ti_3Sn . В цьому матеріалі протікає мартенситне перетворення при температурах близьких до кімнатних, яке спричиняє аномально велику пластичність, низькі межі плинності та модуль пружності, а також високу демпфуючу ємність. Відмічено особливий характер утворення тріщин: макротріщина формується шляхом об'єднання декількох мікротріщин

Ключові слова: мартенситне перетворення, механічні властивості, рентгеноструктурний аналіз, двійникування, динамічний механічний аналіз, руйнування матеріалів
Форм. 1. Табл. 3. Рис. 6. Літ. 6.

О. М. Иванова, Ю.Н. Подрезов, А.А. Щерецкий
ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПСЕВДОЭЛАСТИЧНЫХ
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА Ti_3Sn

Исследовано статистические и динамические механические свойства сплавов на основе интерметаллида Ti_3Sn . В этом материале протекает мартенситное превращение при температурах, близких к комнатной, которое обуславливает аномально большую пластичность, низкие предел текучести и модуль упругости, а также высокую демпфирующую емкость. Отмечено особый характер образования трещины: макротрещина формируется путем объединения нескольких микротрещин.

Ключевые слова: мартенситное превращение, механические свойства, рентгеноструктурный анализ, двойникование, динамический механический анализ, разрушение материалов

O. Ivanova, Y. Podrezov, A. Scheretsky
DEFORMATION AND FRACTURE BEHAVIOUR OF PSEUDOELASTIC Ti_3Sn -BASED
ALLOYS

The statical and dynamical mechanical properties of Ti_3Sn -based alloys have been investigated. These alloys undergo martensitic transformation at near-room temperatures which cause high plasticity, low yield stress and Young's modulus, heightened damping capacity. The mechanisms of crack initiation and propagation were proposed. The macrocrack forms by coalescence of microcracks.

Keywords: martensitic transformation, mechanical properties, X-Ray analysis, twinning, dynamical mechanical analysis, fracture

В попередніх роботах [1-3], нами була відмічена незвична механічна поведінка сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn . Наведений на рис.1 фрагмент діаграми фазових рівноваг системи титан-олово [4] свідчить про те, що в області гомогенності при температурі солідус інтерметалід існує в інтервалі концентрацій олова від 22,8 до 25,2 ат. %. При зниженні температури область гомогенності звужується таким чином, що при кімнатній температурі однофазним є лише сплав з 24,5 ат. % Sn (тут і в далі всі значення наводяться в ат. %). Концентраційні залежності механічних властивостей литих зразків інтерметаліда Ti_3Sn , наведені на рис. 2, повністю узгоджуються з діаграмою стану. Залежність межі плинності (рис.2.a) і деформації до руйнування при вигині (рис.2б) від концентрації олова мають екстремальний характер. Мінімальне значення межі плинності 65 МПа і максимальну пластичність до руйнування $\epsilon = 15\%$ демонструє нестехіометричний інтерметалід, який містить 24,5% Sn. Результати випробувань на 4-х точковий вигин нестехіометричного інтерметаліда і сплавів близького складу демонструють аномально низьке значення модуля пружності, яке у деяких сплавів (табл. 1) більше ніж на порядок менше, ніж у титана (110 ГПа). Результати електронно-мікроскопічних досліджень [1-3] показали, що сплави на основі нестехіометричного інтерметаліда Ti_3Sn виявляють більшу схильність до двійникування.

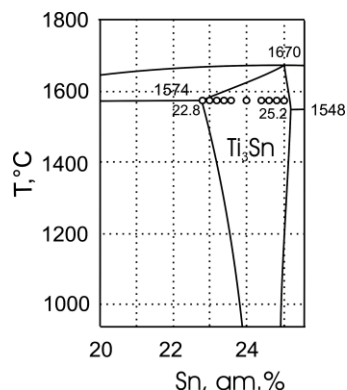


Рис. 1 Фрагмент діаграми стану системи $Ti-Sn$ в області гомогенності інтерметаліду Ti_3Sn

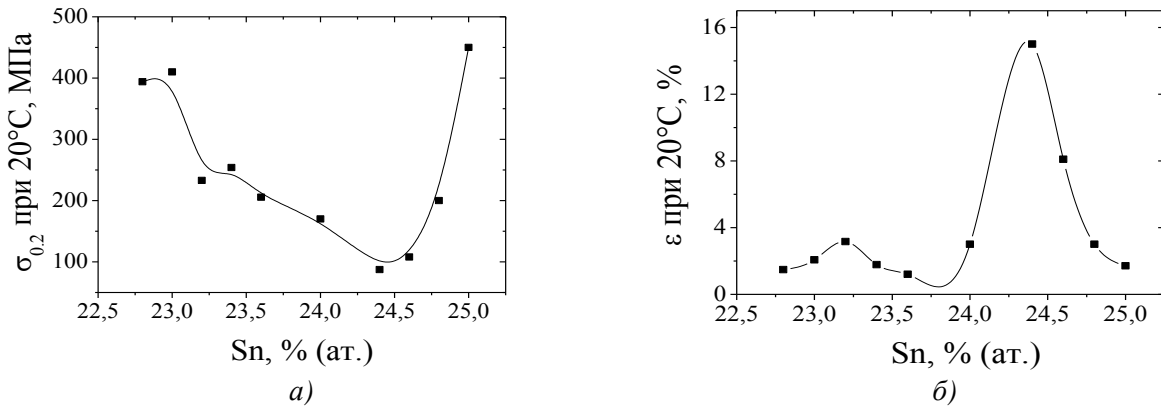


Рис. 2. Залежність межі плинності при стисненні (а) і ступеню деформації при 3-точковому вигині (б) від концентрації олова

З огляду на те, що бездифузійний механізм деформації найчастіше асоціюється з утворенням мартенситу, нами була досліджена температурна залежність деформації перетворення, наявність якої є характерною особливістю перетворень мартенситного типу. Суть цього явища полягає в тому, що в інтервалі температур мартенситного перетворення граничне напруження деформації матриці різко знижується і, при наявності невеликих зовнішніх напружень, відбувається значна деформація матеріалу, при цьому процес формозміни протікає без підвищення температури.

Таблиця 1. Значення модуля пружності сплавів на основі інтерметаліда Ti_3Sn

Склад сплаву, % (ат.)	Модуль пружності, МПа
75,5Ti – 24,5Sn	5,3
75,4Ti – 24,5Sn – 0,1Dy	6,23
75,4Ti – 24,5Sn – 0,3Dy	13,7
75Ti – 24Sn – 1Al	13,8
75Ti – 22Sn – 3Al	24,6
73Ti – 24Sn – 3Zr	13,3

Зразки для досліджень готувались стандартних розмірів $0,4 \times 3 \times 20$ мм. Для активізації процесу використовувався малий вантаж $P = 50$ г з огляду на низькі значення межі плинності та модуля пружності досліджуваного сплаву. Нагрівання відбувалось в лабораторній печі опору в діапазоні температури $20-400$ °С. Охолодження проводили в парах рідкого азоту при температурах -196 до 20 °С.

На рис. 3 наведена термдеформаційна крива в координатах температура-деформація. Ступінь деформації визначали за формулою:

$$\varepsilon = \frac{4hb}{L^2 + b^2} \times 100\%, \quad (1)$$

де ε – деформація; h – висота зразка; b – стріла прогину; L – відстань між опорами.

З наведених кривих визначали характеристичні температури мартенситного перетворення (прямого і зворотного), як точки перегину отриманих деформаційних кривих. Температура M_n визначалась як температура початку різкого збільшення деформації при охолодженні зразка, вона відповідає температурі початку прямого мартенситного перетворення і для досліджуваного зразка становить $M_n = 150$ °С. Температура M_k визначається як температура завершення формозміни, вона ототожнюється із завершенням прямого перетворення. Для заданого зразка $M_k = -150$ °С.

При подальшому нагріванні зразка аналогічно визначаються температури початку та кінця зворотного мартенситного перетворення. У відповідності до результатів, наведених на рис.3, їх значення $A_n = -100$ °С; $A_k = 110$ °С.

Температурна залежність модуля Юнга E і демпфуючої ємності $\text{tg } \phi$ сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn досліджувались за допомогою динамічного механічного аналізу. Прямокутні зразки розмірами $3 \times 3 \times 30$ мм динамічно навантажувались за схемою 3-х точкового вигину з частотою 1Гц. При цьому здійснювався циклічний нагрів і охолодження від -100 °С до 350 °С. Зі

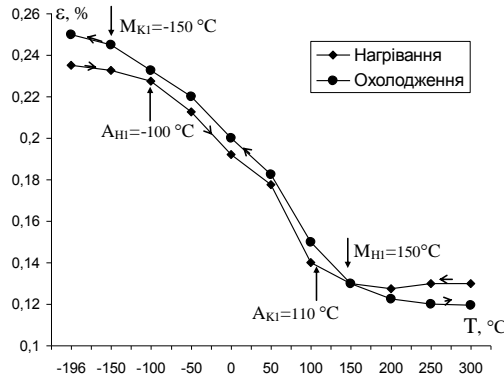


Рис. 3. Результати досліджень температурних інтервалів відновлення форми для сплаву $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$

швидкістю 3 град./хв. Сумарний час кожного експерименту становив 10 год. За цей відрізок часу здійснювалось два цикли нагріву та охолодження. За цією методикою досліджувались зразки нестехіометричного інтерметаліду $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ та сплавів на його основі.

На рис.2 подано залежності модуля Юнга та демпфуючої ємності від часу сплавів $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ (рис.2а) и $74Ti - 25Sn - 1Zr$ (рис.2б). на графіках також показана зміна температури від часу, що дозволяє простежити за температурною чутливістю даних сплавів в різних циклах.

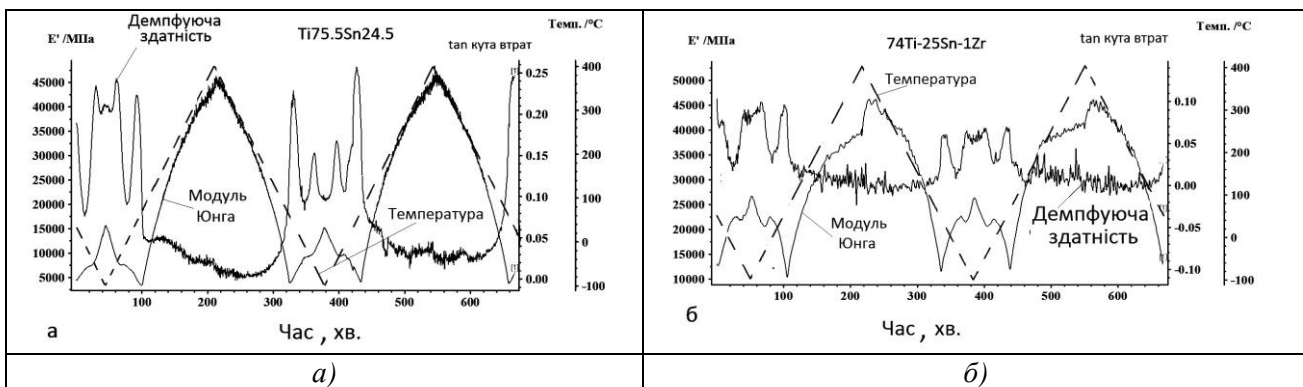


Рис.2. Залежності модуля Юнга і демпфуючої ємності від часу для сплавів $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ (а) і $74Ti - 25Sn - 1Zr$ (б)

З наведених залежностей видно, що в обох сплавах в області мартенситного перетворення відбувається різка зміна механічних властивостей: модуль пружності різко знижується, а демпфуюча ємність зростає. Температурні залежності досліджених властивостей в циклі нагрів – охолодження практично симетричні. Мінімальне значення модуля пружності досягається при температурі $65^{\circ}C$. Максимальне значення демпфуючої ємності зафіксовано при нижчій температурі, яка для обох сплавів рівна $50^{\circ}C$. Порівняння результатів, представлених на рис.2 дозволяє зробити висновок, що характер зміни механічних властивостей подібний. Але абсолютні значення механічних характеристик в області мартенситного перетворення суттєво відрізняються. Подібним чином поведуться інші досліджувані сплави $75,4Ti - 24,5Sn - 0,1Du$ и $4 75Ti - 24Sn - 1Al$. В таблиці 2 подані екстремальні значення модуля пружності і демпфуючої ємності в області мартенситного перетворення, а також їх величини при кімнатній температурі.

З таблиці видно, що нестехіометричний інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ демонструє аномально низький модуль пружності і дуже високу демпфуючу здатність в області мартенситного перетворення. Інші сплави також демонструють надзвичайно низький модуль Юнга і високу демпфуючу здатність. На рис. 3 представлені температурні залежності механічних властивостей інтерметаліда $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ в першому циклі нагріву і останньому циклі охолодження.

Таблиця 2. Модуль пружності та демпфуюча ємність сплавів в області мартенситного перетворення

Сплав	E_{\min} , ГПа	$E(20)$, ГПа	Q_{\max}	$Q(20)$
75,5Ti – 24,5Sn	3,2	6,0	0,25	0,15
75Ti–25Sn	6,0	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

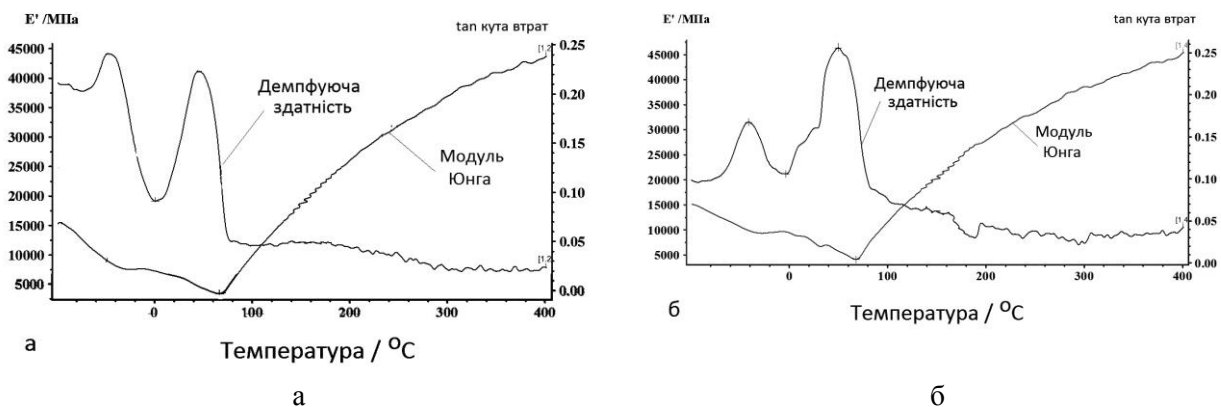


Рис.3. Температурні залежності механічних властивостей інтерметаліду 75,4Ti – 24,5Sn

Представлені результати свідчать про те, що довготривала динамічна дія (10 годин) і два цикли термічної дії слабо вплинули на характер температурної залежності механічних властивостей. Слід звернути увагу на деяке підвищення модуля пружності при збільшенні тривалості експерименту. Цей ефект має місце не тільки у нестехіометричному інтерметаліді але і в інших сплавах.

Відзначимо, що мінімальне значення модуля пружності має місце в області температур, де виявляється максимальна зміна деформації перетворення з температурою (рис.1). Практично всі досліджувані сплави в литому стані при кімнатній температурі мають високу пластичність (більше 40%), при цьому межа плинності, так само як і в сплавах з цирконієм, збільшувався при збільшенні вмісту алюмінію від 79 МПа при 1% Al до 380 МПа при вмісті алюмінію 10%.

Таблиця 3. Екстремальні значення механічних характеристик і відповідна їм температура після різних циклів нагрівання (охолодження)

Сплав	E_{\min} , ГПа	T_{\min} , °C	Q_{\max}	T_{\max} , °C
1 нагрів	3,2	66,7	0,25	45,3
1 охолодження	4,2	67,9	0,23	49,8
2 нагрів	4,5	54,8	0,25	39,2
2 охолодження	4,5	66,7	0,26	38,0

Відпал при температурі 1500°C, 30 годин майже не вплинув на пластичність сплавів, які містять менше 5% алюмінію, але суттєво підвищив крихкість, який містить 10% алюмінію. Таким чином легування алюмінієм чи цирконієм інтерметаліду Ti_3Sn відтворює результат, отриманий на нестехіометричному інтерметаліді: різко знижує межу плинності та підвищує пластичність.

Для дослідження кристалографії мартенситного перетворення були проведені рентгеноструктурні дослідження. Фрагменти рентгенограм литого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ при кімнатній температурі і при 200°C наведені на рис.4. Рентгенограма інтерметаліду складу $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ при кімнатній температурі схожа на рентгенограму гексагонального $DO_{19} Ti_3Sn$, проте містить декілька

додаткових піків, раніше відмічених в [2], які відсутні на рентгенограмі гексагонального DO_{19} Ti_3Sn . Піки на кутах $35,5^\circ$ та $40,5^\circ$ (позначені зірочкою) не належать гексагональній структурі Ti_3Sn та жодній із фаз системи Ti-Sn (Рис. 4а). Ці піки свідчать про зміну кристалічної структури фази матеріалу в порівнянні з гексагональним Ti_3Sn . При температурі 200°C додаткові рефлекси на кутах $35,5^\circ$ і $40,5^\circ$ зникають (Рис. 4б). Рентгенограма при температурі 200°C відповідає структурі гексагональної фази DO_{19} . Після охолодження зразка $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ до кімнатної температури додаткові рефлекси на кутах $35,5^\circ$ і $40,5^\circ$ з'являються знову, а при повторному нагріванні знову зникають, що свідчить про зворотність перетворення.

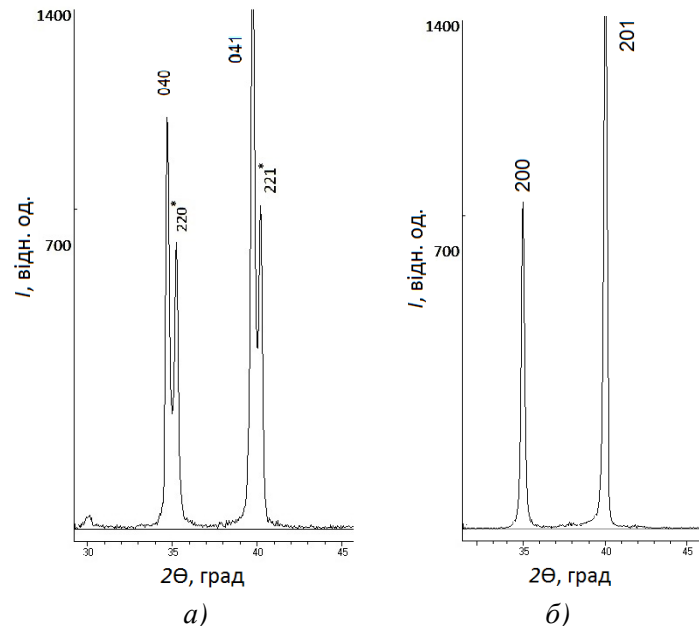


Рис.4 Фрагменти рентгенограм литого $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ при кімнатній температурі (а) та при температурі 200°C (б)

Рентгенограма, знята при кімнатній температурі, була індексована в орторомбічну фазу (Стст, група симетрії № 63, прототип - NaHg) з параметрами $a=5.856\pm 0.001\text{Å}$, $b=10.364\pm 0.001\text{Å}$, $c=4.813\pm 0.003\text{Å}$, співвідношення $c/a=0,81$, густина $5,967\text{ г/см}^3$. Цій орторомбічній фазі належать рефлекси на кутах $35,5^\circ$ і $40,5^\circ$ в литому зразку $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ (Рис.4а). При нагріванні до 200°C відбувається перетворення із орторомбічної фази в гексагональну $\text{P6}_3/\text{mmc}$, при цьому виконується орієнтаційне співвідношення: $(110)_{\text{ortho}} \parallel (10-10)_{\text{hex}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{ortho}} \parallel \langle 0001 \rangle_{\text{hex}}$. Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) досліджували мікроструктуру сплаву. Метод мікродифракції використовувався для ідентифікації кристалічної ґратки і площин двійникування. Результати експерименту представлені на рис.5. Результати досліджень нестехіометричного інтерметаліда методом ТЕМ показали, що литий $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ містить велику кількість двійників: електроннограма містить дві сітки рефлексів: одна відповідає зоні $[001]$, інша – $[00-1]$; площина двійникування – (110) .

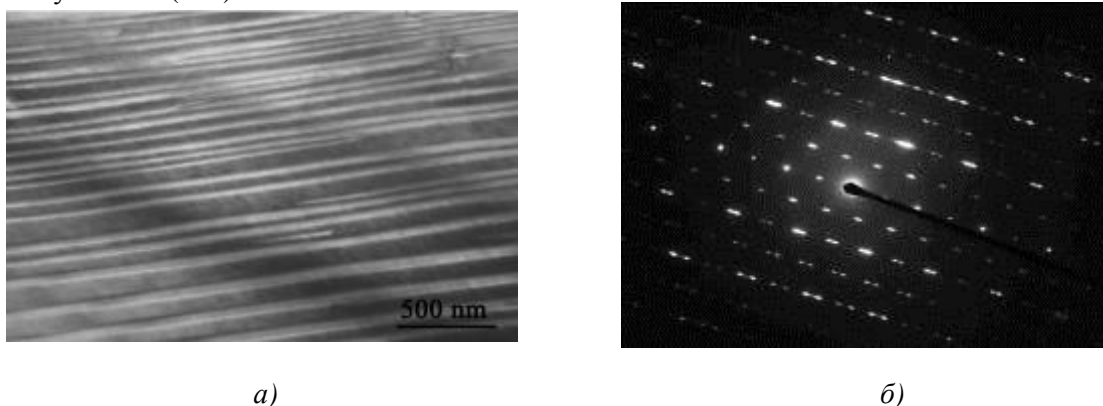


Рис.5. Результати ТЕМ аналізу литого $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ сплаву. а – світлопольне зображення двійників, б – мікродифракція

Відзначимо високу пластичність досліджуваних матеріалів. При випробуваннях на стиснення вони не руйнуються повністю навіть при деформаціях, більших за 60%. В зразку вже на ранніх стадіях деформації утворюються мікротріщини, про що свідчать дослідження бокової поверхні зразків, які попередньо стискалися до різних ступенів деформації. Перші тріщини зароджуються уже при деформації $\sim 1\%$.

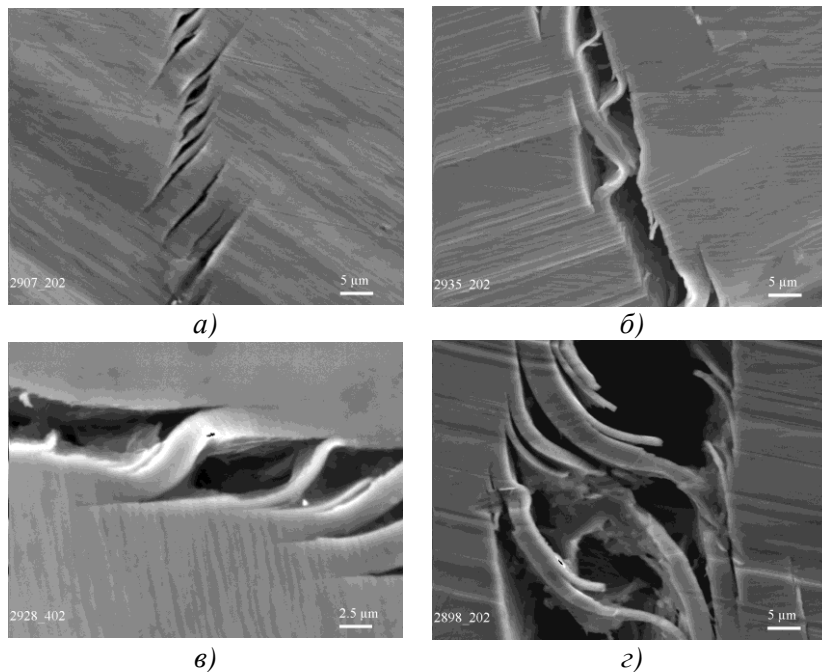


Рис. 6. Зародження і розповсюдження тріщини в інтерметаліді Ti_3Sn , легованого алюмінієм:
a) початкова стадія зародження тріщини, б, в) розвиток містків, що сполучують береги тріщини, з) руйнування містків

Вони мають великі лінійні розміри, але не розповсюджуються через увесь зразок при збільшенні деформації. Більш того, вони затуплюються і суттєво збільшують свої розміри в поперечному напрямку. Внаслідок цього, при великих ступенях деформації зразок повністю посічений системою тріщин, але зберігає цілісність і не розпадається на окремі фрагменти при деформації, більшій ніж 50%.

Слід звернути увагу на особливості зародження тріщини (рис. 6). Макротріщина утворюється шляхом об'єднання декількох мікро тріщин (рис. 6а). Такі мікротріщини формують магістральну тріщину з внутрішніми перетинками (рис. 6б і 6в). При подальшому збільшенні деформації перетинки поступово розриваються, стримуючи при цьому ріст магістральної тріщини. (рис. 6г). Відзначимо, що лінії деформаційного рельєфу, які мають двійникові природу, орієнтовані перпендикулярно площинам залягання первинних тріщин.

Явище руйнування інтерметалідів з утворенням внутрішніх містків неодноразово спостерігалось в сплавах на основі інтерметаліду $TiAl$ [5,6]. При цьому, на думку авторів цих робіт, наявність містків, які з'єднують береги тріщин, суттєво підвищують в'язкість руйнування інтерметалідів.

Висновки.

1. Проведені експерименти підтвердили гіпотезу про мартенситний характер фазового перетворення в нестехіометричному інтерметаліді Ti_3Sn . Серед титанових інтерметалідів з граткою $D0_{19}$ такий ефект спостерігається вперше. Мартенситне перетворення протікає в околі кімнатних температур і впливає на комплекс механічних властивостей сплавів на основі Ti_3Sn . Сплави на основі цього інтерметаліду демонструють аномально низькі значення модуля пружності та високу низькотемпературну пластичність при випробуваннях на стиснення та вигин.

2. Проведений рентгеноструктурний аналіз нестехіометричного інтерметаліду складу $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$. Низькотемпературна (мартенситна) фаза має орторомбічну структуру, яка при нагріванні перетворюється в гексагональну структуру. Між цими фазами існує орієнтаційне співвідношення $(110)_{orto} \parallel (10-10)_{hex}$, $\langle 001 \rangle_{orto} \parallel \langle 0001 \rangle_{hex}$.

3. Результати аналізу структури методом ТЕМ показали, що литий сплав $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має характерну для мартенсита двійникову мікроструктуру, площа двійникування – (110).

4. 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 здатності в околі 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 ($Q=0.15$) за кімнатних температур демонструє бінарний сплав $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$, а легування Al та Zr зумовлюють підвищення модуля Юнга та пониження демпфуючої ємності.

5. Процес руйнування інтерметаліда відбувається в такій послідовності: макротріщина формується шляхом об'єднання кількох мікротріщин. Утворена макротріщина формує магістральну тріщину з внутрішніми перетинками. При подальшому збільшенні деформації перетинки поступово розриваються, стримуючи таким чином ріст магістральної тріщини.

1. *Окунь И. Ю.* Аномальная пластичность в интерметаллиде Ti_3Sn / И. Ю. Окунь, А. В. Котко, С. А. Фирстов, Ю. Н. Подрезов, Я. И. Евич, Ю. В. Фартушная, Буланова М.В // Электронная микроскопия и прочность материалов. Тр. ИПМ НАН Украины. – 2007. – вып. 14. – С. 12–20.
2. *Vdovychenko O.V.* Dynamic mechanical behavior of intermetallide Ti_3Sn / O. V. Vdovychenko, M. V. Bulanova, Yu. V. Fartushna, A. A. Shcheretsky // Scripta Materialia – 2010. – Vol. 62. – P. 758–761.
3. *М. В. Буланова* Влияние низкотемпературного фазового превращения на механическое поведение сплавов на основе интерметаллида Ti_3Sn / М. В. Буланова, Ю. Н. Подрезов, Ю. В. Фартушна, М. В. Ремез, А. В. Котко // Электронная микроскопия и прочность материалов. Тр. ИПМ НАН Украины. – 2010. – вып. 17. – С. 72–82.
4. *Yin F* Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system / F. Yin, J.-C. Tedenac, F. Gascoin. // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. – 2007. – Vol. 31. – P. 370–379.
5. *М. Н. Yoo* Twinning and Mechanical Behavior / М. Н. Yoo // Intermetallic Compounds. – 2002. – Vol. 3. – P.403 – 436
6. *B.C. Ng* The role of mechanical twinning on microcrack nucleation and crack propagation in a near-g TiAl alloy / B.C. Ng, B.A. Simkin, M.A. Crimp, T.R. Bieler // Intermetallics 2004. – Vol.12. – P. 1317–1323

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.