

Механическое поведение интерметаллида Ti_3Sn с разным содержанием олова

М. В. Буланова, Ю. Н. Подрезов, Ю. В. Фартушная,
М. В. Ремез, А. В. Котко

Исследованы бинарные сплавы интерметаллида Ti_3Sn с разным содержанием олова. Обнаружено резкое повышение пластичности, снижение модуля упругости по сравнению с интерметаллидом стехиометрического состава. Наибольший эффект проявляется в сплаве состава (% (ат.)) 75,5Ti—24,5Sn. Этот интерметаллид демонстрирует термоупругое поведение, что дает основание предполагать наличие у него мартенситного превращения.

Ключевые слова: интерметаллид, диаграмма состояний, структура, фазовые превращения, механические свойства, упругость, пластичность.

Введение

Информация о механических свойствах двойных сплавов системы Ti—Sn представлена в работах [1—4]. В работе Корнилова с сотрудниками [1] исследовалось сопротивление ползучести сплавов в области концентраций 0—25% (ат.) Sn* (фазовый состав: (α -Ti), (α -Ti) + (Ti_3Sn) и (Ti_3Sn)). Максимальное сопротивление ползучести продемонстрировали двойные сплавы вблизи предела растворимости олова в титане и интерметаллид Ti_3Sn .

В работе [3] исследованы механические свойства при изгибе при комнатной температуре литых сплавов с содержанием олова до 15% (ат.). Установлено, что эти сплавы имеют прочность 225—450 МПа и модуль упругости 103—144 ГПа. При этом у малолегированных сплавов достаточно протяженная область упругой деформации и удовлетворительная пластичность, что делает их перспективными для применения в медицине. Сплавы с содержанием олова больше 9% (ат.) разрушаются хрупко.

В работе [2], показано, что в двухфазных (Ti + Ti_3Sn) сплавах с содержанием олова 20 и 22% пластическая деформация происходит по двойниковому механизму. Эти материалы имели аномально низкие параметры упругости (модуль упругости $E = 70—50$ ГПа) и, соответственно, высокую склонность к демпфированию, что объясняется авторами наличием межфазных границ Ti / Ti_3Sn .

Особое внимание следует обратить на интерметаллид Ti_3Sn . Соединение имеет кристаллическую структуру типа $D0_{19}$, подобно Ti_3Al и Ti_3Ga . Но, в отличие от Ti_3Al , у Ti_3Sn очень узкая область гомогенности и плавится он конгруэнтно при 1670 °С (Ti_3Al образуется в твердом состоянии при 1193, 1189 та 1119 °С в зависимости от состава). Поэтому именно Ti_3Sn впервые получили в монокристаллическом состоянии и использовали как модельный интерметаллид для понимания физико-механических свойств Ti_3Al [5]. Обнаружена очень сильная чувстви-

*Здесь и далее концентрации Sn и составы сплавов приведены в % (ат.).

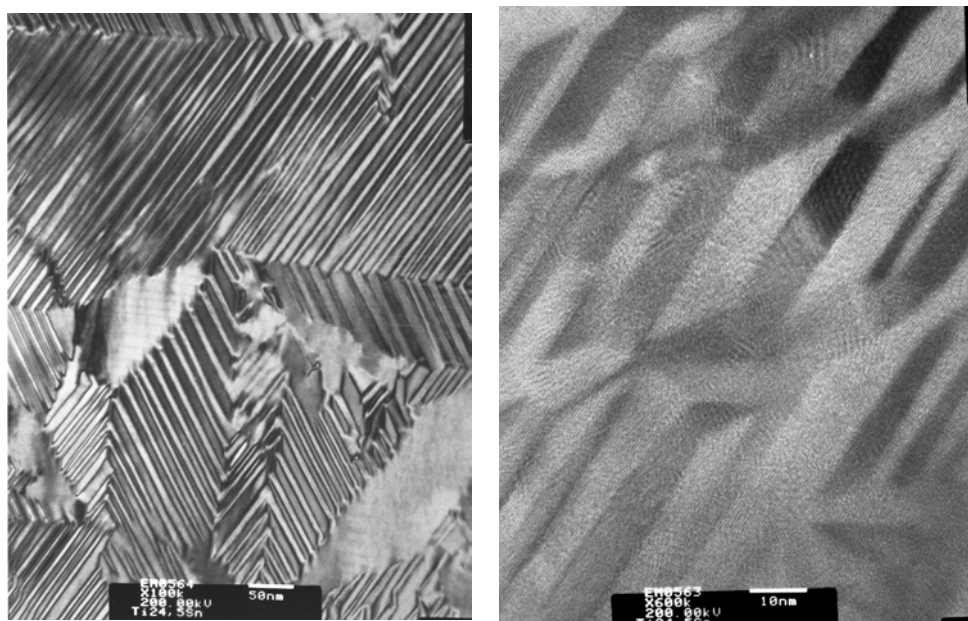
© М. В. Буланова, Ю. Н. Подрезов, Ю. В. Фартушная, М. В. Ремез,
А. В. Котко, 2010

тельность предела текучести к ориентации монокристалла. Так, для ориентации (1100)[1120] предел текучести при комнатной температуре равен 200 МПа и уменьшается с ростом температуры, а для ориентации (1121)[1126] — 1200 МПа и он увеличивается с повышением температуры испытания. Для поликристаллических образцов предел текучести лежит в пределах 400—600 МПа и понижается с ростом температуры.

Низкая пластичность Ti_3Al и Ti_3Sn при комнатной температуре является следствием малого количества систем скольжения [5] и резкой зависимости механических свойств от ориентации. Механизм деформации монокристаллов, согласно результатам работы [5], — исключительно дислокационный.

В наших предыдущих работах отмечалось необычное поведение интерметаллида Ti_3Sn нестехиометрического состава по сравнению со стехиометрическим [6]. Интерметаллид нестехиометрического состава пластичней и имеет значительно более низкий предел текучести. Высокоразрешающая электронная микроскопия интерметаллида стехиометрического состава обнаруживает большое количество антифазных границ, находящихся достаточно близко друг к другу. Уменьшение содержания олова в фазе всего на 0,5% коренным образом изменяет структуру. Результаты электронно-микроскопических исследований (рис. 1) показали, что интерметаллид нестехиометрического состава проявляет большую склонность к двойникованию. Двойники имеют достаточно малый размер, наблюдаются только две их кристаллографические ориентации в пределах одного зерна.

В работе [7] исследована температурная зависимость модуля Юнга и термического расширения интерметаллида Ti_3Sn нестехиометрического состава (рис. 2). Видно, что при увеличении температуры от 125 до 343 К модуль Юнга в целом снижается от 35 до 5 ГПа. Дальнейшее повышение



a

б

Рис. 1. Структура литого сплава 75,5Ti—24,5Sn: *a* — $\times 10\,000$; *б* — $\times 60\,000$.

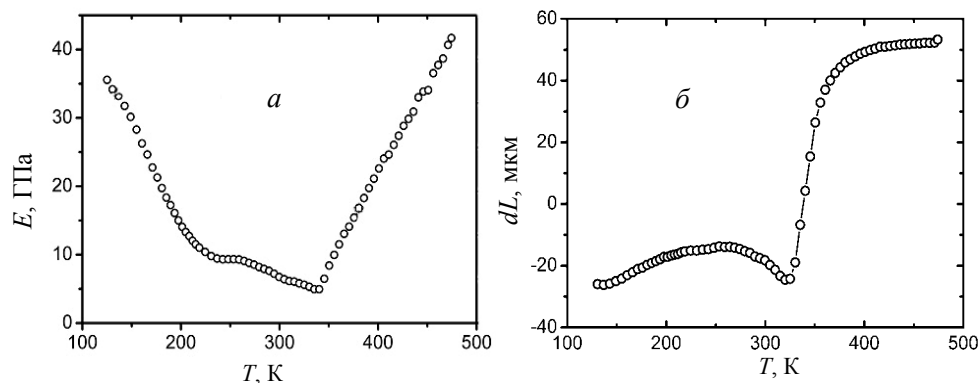


Рис. 2. Температурные зависимости модуля Юнга (а) и термического расширения (б) интерметаллида Ti_3Sn [7].

температуры до 673 К сопровождается ростом E . При комнатной температуре модуль Юнга интерметаллида Ti_3Sn , измеренный методом ДМА, равен $E = 7,1$ ГПа, что хорошо согласуется со значением, полученным статическими методами.

Такая температурная зависимость модуля Юнга свидетельствует о том, что происходит фазовое превращение 1-го рода. Это же подтверждается дилатометрическими измерениями, которые показали наличие резкого перелома при ~ 325 К на кривой удлинение—температура. Из температурных зависимостей обоих свойств можно сделать предположение о том, что еще одно превращение имеет место при температуре ~ 250 К, природа которого пока не установлена.

Цель данной работы — анализ структуры интерметаллида Ti_3Sn в пределах области гомогенности и детальное исследование его физико-механических свойств. Исследования выполнены на литых образцах.

Материалы и методика

Объектом исследования служил бинарный интерметаллид Ti_3Sn с разным содержанием олова. Образцы интерметаллида готовили в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в среде аргона, очищенного над расплавленным титановым геттером. Для химической гомогенности образцы трижды переворачивали и переплавляли. Чистота исходных материалов: Ti — 99,9%, Sn — 99,999%.

Аттестацию образцов проводили методами оптической и электронной сканирующей микроскопии на микроскопах МЛ-2 и Superprobe-733 (JEOL) соответственно. В последнем случае микроструктуру изучали в режиме отраженных электронов, позволяющем различать фазы по атомной массе: легкие фазы выглядят темными, тяжелые — светлыми. Тонкую структуру материалов в исходном состоянии и после пластической деформации исследовали методом трансмиссионной электронной микроскопии.

Образцы испытывали на изгиб и сжатие при комнатной температуре. По результатам испытаний на изгиб определяли модуль упругости и деформацию до разрушения, из экспериментов на сжатие — предел текучести и пластичность материала.

Количественные измерения степени восстановления формы при фазовом превращении проводили на установке, разработанной в отделе фазовых превращений ИМФ НАН Украины [8]. Образцы для испытаний готовили стандартных размеров $0,4 \times 3 \times 20$ мм. Учитывая небольшие величины предела текучести испытываемого сплава ($\sigma_{02} = 60$ МПа) и модуля упругости ($E = 6,7$ ГПа), для активизации деформации использовали малый груз $P = 50$ г. Нагрев осуществляли в лабораторной печи сопротивления в диапазоне температур $20\text{—}400$ °С. Охлаждение проводили в парах жидкого азота при температурах от -196 до 20 °С. Степень деформации определяли по формуле

$$\varepsilon = \frac{4hb}{L^2 + b^2} \cdot 100\%,$$

где ε — деформация; h — высота образца; b — стрела прогиба; L — расстояние между опорами.

Результаты исследований и их обсуждение

Фрагмент диаграммы фазовых равновесий системы титан—олово в области существования интерметаллида Ti_3Sn по данным работы [9] и составы исследованных сплавов представлены на рис. 3. При температуре солидуса интерметаллид существует в интервале концентраций олова $22,8\text{—}25,2\%$. При снижении температуры область гомогенности сужается и при комнатной температуре составляет менее $0,5\%$.

Микроструктура изученных образцов представлена на рис. 4. Видно, что однофазным является только сплав с $24,4\%$ Sn (рис. 4, д). Сплавы с $23\text{—}24\%$ Sn (рис. 4, б—з) практически однофазные, имеют чёткие границы зерен, вдоль которых находятся титановые прослойки, появляющиеся при охлаждении сплавов с печью вследствие пересечения фазовой границы $Ti_3Sn/\beta^* + Ti_3Sn$. Количество выделений титана увеличивается при снижении концентрации олова в образцах. В сплаве с $22,8\%$ Sn (рис. 4, а), кроме первичных зёрен Ti_3Sn , наблюдается эвтектика ($\beta^* + Ti_3Sn$). Результаты испытаний этих образцов при одноосном сжатии и трехточечном изгибе приведены в таблице и на рис. 5.

При увеличении содержания олова с 23 до $24,4\%$ предел текучести снижается с 410 до $87,4$ МПа, в интервале концентрации $24,4\text{—}25\%$ — возрастает и для образца стехиометрического состава (25% Sn) достигает 450 МПа. Концентрационная зависимость степени деформации при изгибе имеет экстремальный характер с максимумом. Наиболее пластичный образец с $24,4\%$ Sn демонстрирует $\varepsilon = 15\%$. При отдалении от этой точки как в сторону увеличения содержания олова, так и в сторону его уменьшения пластичность резко снижается. Таким

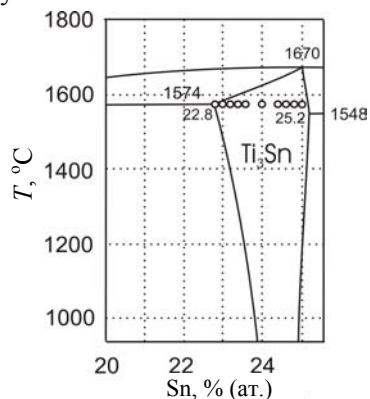


Рис. 3. Фрагмент диаграммы состояния системы $Ti\text{—}Sn$ в области интерметаллида Ti_3Sn : \circ — состав исследованных образцов.

образом, сплав $75,6\text{Ti}-24,4\text{Sn}$ обладает высокой пластичностью и очень низким пределом текучести.

Такое поведение механических характеристик согласуется с микроструктурой исследованных образцов (рис. 4) и с диаграммой состояния системы $\text{Ti}-\text{Sn}$ (рис. 3). Увеличение содержания второй фазы (Ti) в образцах с $22,8-24\%$ Sn с уменьшением концентрации олова является причиной повышения предела текучести и уменьшения пластичности. Таким образом, в данном случае титан выступает как упрочняющая фаза.

В сплавах с $24,6-25\%$ Sn вторая фаза отсутствует. Следовательно, резкое охрупчивание и повышение предела текучести нельзя объяснить наличием второй фазы. Для установления причин проведено дополнительное исследование интерметаллида Ti_3Sn стехиометрического ($75\text{Ti}-25\text{Sn}$) и нестехиометрического ($75,5\text{Ti}-24,5\text{Sn}$) составов на слитках массой 50 г.

Интерметаллид стехиометрического состава $75\text{Ti}-25\text{Sn}$ исследовали в литом состоянии и после отжига при температуре 1300°C . Аттестация методами МСА и РФА показала, что оба образца однофазные. Отожженный

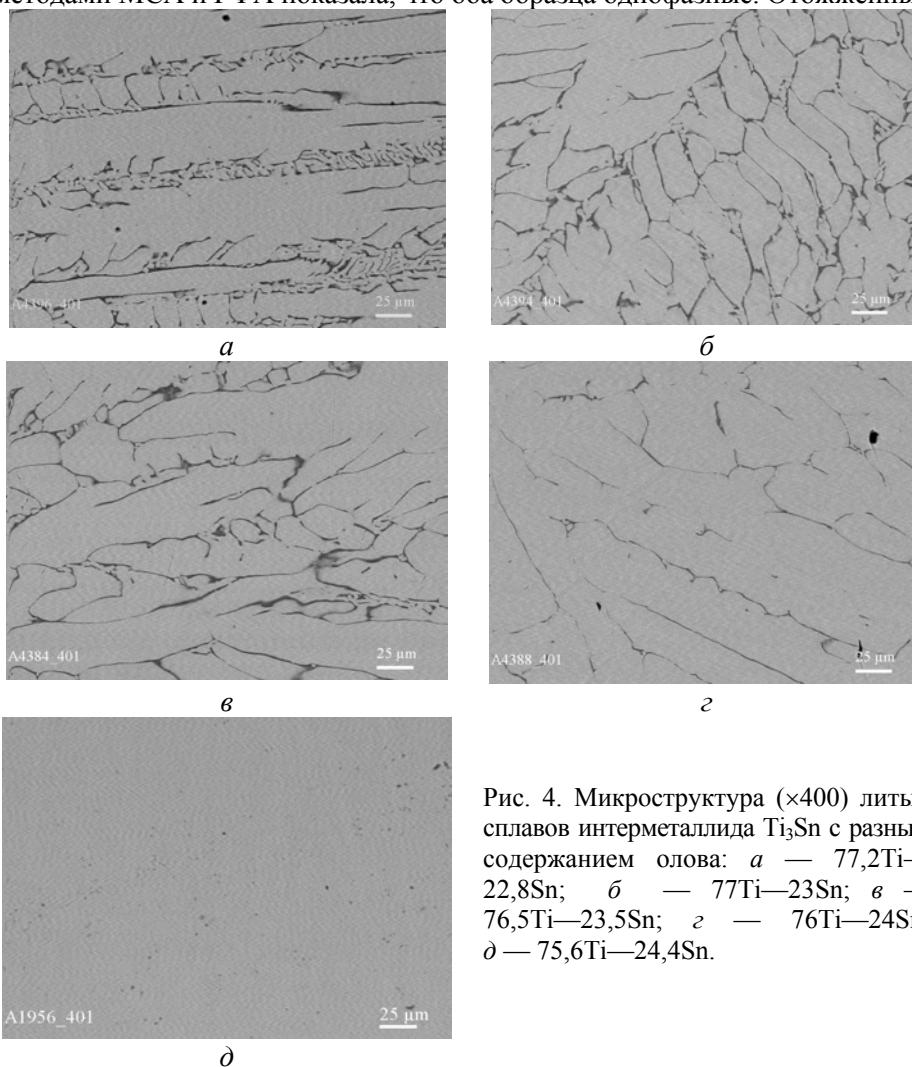


Рис. 4. Микроструктура ($\times 400$) литых сплавов интерметаллида Ti_3Sn с разным содержанием олова: *a* — $77,2\text{Ti}-22,8\text{Sn}$; *б* — $77\text{Ti}-23\text{Sn}$; *в* — $76,5\text{Ti}-23,5\text{Sn}$; *г* — $76\text{Ti}-24\text{Sn}$; *д* — $75,6\text{Ti}-24,4\text{Sn}$.

Механические свойства интерметаллида Ti₃Sn в зависимости от содержания олова в пределах области гомогенности

Sn, % (ат.)	$\sigma_{0,2}$, МПа, сжатие	ε , %, 3-точечный изгиб
22,8	394	1,48
23	410	2,07
23,2	233	3,16
23,4	254	1,78
23,6	205,5	1,19
24	170	1,6
24,4	87,4	15
24,6	108	8,1
24,8	200	3
25	450	1,71

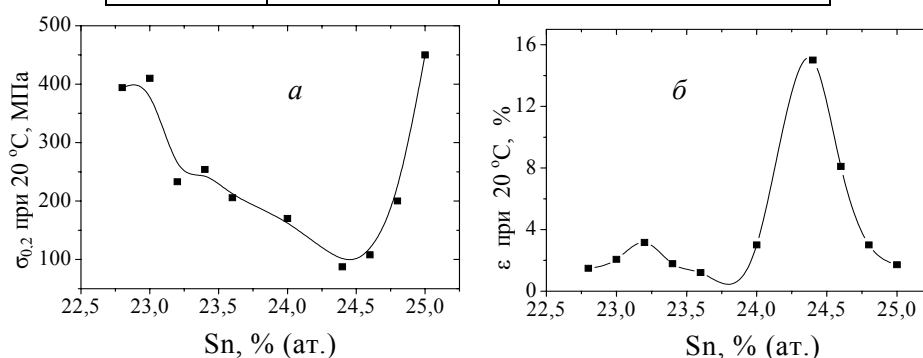


Рис. 5. Зависимость механических свойств литых образцов интерметаллида Ti₃Sn от концентрации олова: *a* — предел текучести при сжатии; *б* — степень деформации при трехточечном изгибе.

образец демонстрирует предел текучести при комнатной температуре ($\sigma_{0,2} = 580$ МПа) почти в два раза выше, чем литой ($\sigma_{0,2} = 289$ МПа), однако имеет практически нулевую пластичность. Это естественно, поскольку отжиг гомогенизирует структуру и приводит ее к равновесному состоянию.

Результаты испытаний на четырехточечный изгиб интерметаллида Ti₃Sn с 24,4% Sn показали, что упругая часть диаграммы нагружения (рис. 6, *a*) соответствует величине модуля упругости 8 ГПа, что, практически, на порядок меньше, чем для титана (110 ГПа) и в 20 раз меньше, чем для Ti₃Sn стехиометрического состава (206 ГПа) [2]. Такой низкий модуль упругости, а также нестабильный характер кривой нагружения в упругой части может быть отображением процесса двойникования на ранних стадиях деформации. Кривая микропластичности при четырехточечном изгибе (рис. 6, *б*) свидетельствует о том, что пластическая деформация начинается при напряжении 55 МПа.

Двойниковый механизм деформации приводит к резкому снижению не только предела текучести, но и склонности материала к хрупкому разрушению. Это иллюстрирует диаграмма нагружения образца состава 75,5Ti—24,5Sn при сжатии (рис. 7). Видно, что образец имеет низкий предел текучести (65 МПа), склонность к упрочнению по мере увеличения

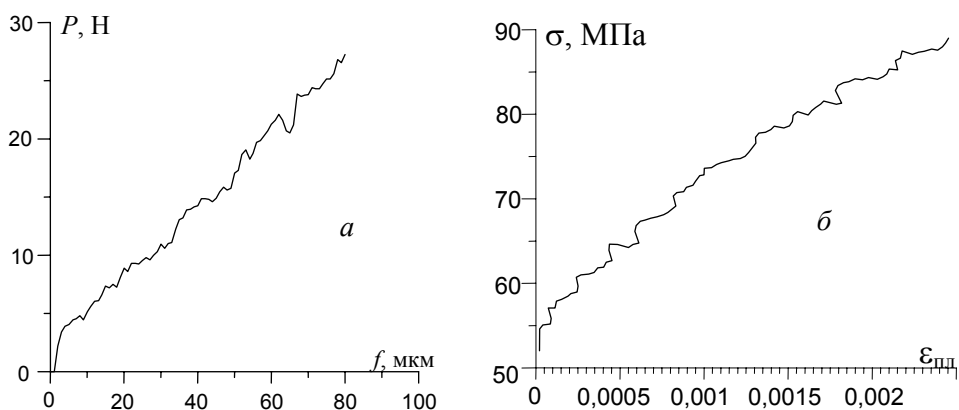


Рис. 6. Результаты испытаний сплава 75,5Ti—24,5Sn на четырехточечный изгиб: *a* — упругая часть диаграммы нагружения; *б* — кривая микропластичности.

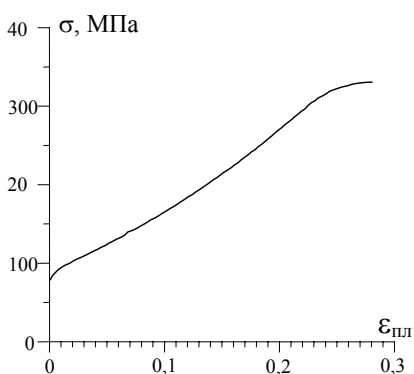


Рис. 7. Результаты испытания образца Ti_3Sn состава 75,5Ti—24,5Sn на сжатие, $V = 1$ мм/мин.

деформации и большую пластическую деформацию до разрушения. Образец сохраняет целостность даже при деформации $>60\%$.

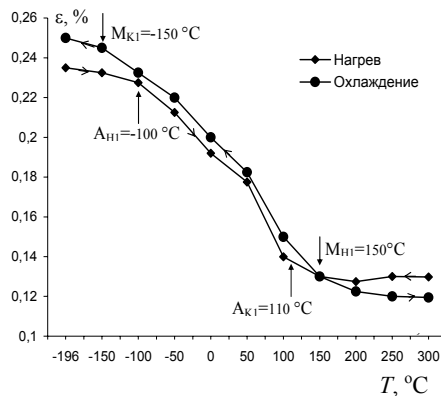
Таким образом, интерметаллид Ti_3Sn нестехиометрического состава демонстрирует необычно высокую пластичность ($>50\%$ при испытаниях на сжатие и 15% при испытаниях на изгиб), которая обеспечивается механизмом двойникования. Это может быть обусловлено преимущественно металлическим характером химической связи. Впервые о металлическом характере химической

связи интерметаллида Ti_3Sn стехиометрического состава сообщается в работе [4]. Это подтверждается низким по абсолютной величине значением стандартной энтальпии образования соединения ($\Delta_f H^\circ = -15$ кДж/моль·ат. [10, 11]). С этих позиций разное механическое поведение интерметаллида стехиометрического и нестехиометрического составов можно объяснить дополнительной металличностью связи в последнем.

По результатам первопринципных расчетов [12, 13], область гомогенности Ti_3Sn при температурах солидуса образуется в результате как замещения атомов олова атомами титана, так и вычитания атомов олова. Решетка, таким образом, является вакансионной по олову. Это увеличивает относительную долю связей Ti—Ti при уменьшении ковалентной составляющей Ti—Sn, что может способствовать металлизации связи.

С учетом того, что двойниковый механизм деформации может быть обусловлен бездиффузионными превращениями, нами были исследованы деформационные изменения в образце в области температур превращений. Полученные термомеханические кривые представлены на рис. 8. Видно, что температура начала прямого превращения составила $M_n = 150$ °С, температура завершения формоизменения $M_k = -150$ °С. Температуры

Рис. 8. Температурный интервал восстановления формы для сплава 75,5Ti—24,5Sn.



начала (A_n) и завершения (A_k) обратного превращения равны соответственно -100 и 110 °C.

Наличие термоупругого поведения подтверждает бездиффузионный характер превращения.

Выводы

Интерметаллид Ti_3Sn нестехиометрического состава демонстрирует аномально низкие при комнатной температуре значения модуля упругости и высокую пластичность в испытаниях на изгиб и сжатие (15 и >60% соответственно).

Интерметаллид нестехиометрического состава проявляет термоупругое поведение, что дает основания предполагать у него наличие мартенситного превращения. Среди интерметаллидов титана с решеткой DO_{19} такой эффект наблюдается впервые.

1. Корнилов И. И., Нартова Т. Т. Жаропрочность сплавов системы титан—олово // Изв. АН СССР. ОТН. — 1960. — № 5. — С. 133—136.
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. Hsu H. C., Wu S. C., Hong Y. S., Ho W. F. Mechanical properties and deformation behavior of as-cast Ti—Sn alloys // J. Alloys Compds. — 2009. — 479. — P. 390—394.
4. Марчукова Л. В., Матвеева Н. М., Шамрай В. Ф. Изучение фазовых равновесий в системах « V_3Sn »— Ti_3Sn и « V_4Sn »— Ti_3Sn . Строение, свойства и применение металллов / Под ред. И. И. Корнилова и Н. М. Матвеевой. — М.: Наука, 1974. — С. 62—66.
5. Hashimoto T., Nakamura M., Takeuchi S. Plastic deformation of Ti_3Sn // Mater. Trans., JIM. — 1990. — 31, No. 3. — P. 195—199.
6. Окунь И. Ю., Котко А. В., Фурстов С. А. и др. Аномальная пластичность в интерметаллиде Ti_3Sn // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 14. — С. 12—20.
7. Vdovychenko O. V., Bulanova M. V., Fartushna Yu. V., Shcheretsky A. A. Dynamic mechanical behavior of intermetallide Ti_3Sn // Scripta Mater. — 2010. — 62. — P. 758—761.
8. Мартынов В. В., Хандрос Л. Г. Влияние напряжений на эффект памяти формы в сплаве медь—алюминий—никель // Физика металлов и металловедение. — 1975. — 39, вып. 5.
9. 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.
10. Савин В. Д. Определение термохимических характеристик процессов и веществ термографическим методом // Журн. физ. химии. — 1973. — 47, № 10. — С. 2527—2531.
11. Подаревская О. В. Термодинамические свойства станнидов скандия, титана и ниобия: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. — К., 1992. — 191 с.

12. Colinet C., Tedenac J. C., Fries S. Constitutional and thermal defects in $D0_{19}$ — $SnTi_3$ // Intermetallics. — 2008. — **16**. — P. 923—932.
13. Colinet C., Tedenac J. C., Fries S. Structural stability of intermetallic phases in the Sn—Ti system // Calphad. — 2009. — **33**, No. 1. — P. 250—259.

Механічна поведінка інтерметаліду Ti_3Sn з різним вмістом олова

М. В. Буланова, Ю. М. Подрезов, Ю. В. Фартушна, М. В. Ремез,
А. В. Котко

Досліджено бінарні сплави інтерметаліду Ti_3Sn з різним вмістом олова. Виявлено різке підвищення пластичності, зниження модуля пружності в порівнянні з інтерметалідом стехіометричного складу. Найбільший ефект проявляється в сплаві складу (% (ат.)) 75,5Ti—24,5Sn. Цей інтерметалід демонструє термопружну поведінку, що є підставою для припущення наявності у нього мартенситного перетворення.

Ключові слова: інтерметалід, діаграма стану, структура, фазові перетворення, механічні властивості, пружність, пластичність.

Mechanical behavior of intermetallic Ti_3Sn with different containe of tin

M. V. Bulanova, Yu. M. Podrezov, Yu. V. Fartushna, M. V. Reemz,
A. V. Kotko

The binary alloys of intermetallic Ti_3Sn are investigated with different containe of tin. Sharp increase of plasticity and decrease of elastic modules in intermetallic alloys with nonstoichiometrical composition was found. A most effect shows up in the alloy of composition (% (at.)) 75,5Ti—24,5Sn. This intermetallic demonstrates a termoelastic behavior that grounds to suppose the presence of martensitic transformation.

Keywords: intermetallic, state, diagram, structure, phase transformation, mechanical properties, elasticity, plasticity.