

Дослідження механічної поведінки інтерметаліду Ti_3Sn в області гомогенності

О. В. Вдовиченко, Ю. М. Подрезов, М. В. Буланова,
Ю. В. Фартушна

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: vdovych@gmail.com

Досліджено механічну поведінку в статичному та вібраційному експериментах інтерметалічних сплавів Ti_3Sn з вмістом олова 22,8—25,0% (ат.) за кімнатної температури. Встановлено, що концентраційні залежності границі плинності і деформації до руйнування мають екстремальний характер. Мінімальну границю плинності (~87 МПа) та максимальну деформацію до руйнування (~15%) має сплав 75,6Ti—24,4Sn (% (ат.)).

Ключові слова: інтерметаліди, механічна поведінка, пружність, структура.

Вступ

Сплавам системи Ti—Sn властивий комплекс привабливих механічних характеристик [1—3]. Особливий інтерес викликає інтерметалід Ti_3Sn , який за температури біля 373 К зазнає оборотного фазового перетворення [4]. Під час цього перетворення структура $D0_{19}$ (просторова група $R\bar{6}_3/mmc$, $a = 0,5916(4)$ нм, $c = 0,4764(4)$ нм, густина 5994 кг/м³), властива високотемпературній фазі, трансформується в орторомбічну (просторова група $Cmcc$, $a = 0,585$ нм, $b = 1,034$ нм і $c = 0,475$ нм, густина 6051 кг/м³) [5]. Інтерметалід Ti_3Sn за температури солідуса має область гомогенності від 22,8 до 25,2% (ат.)*, яка за кімнатної температури звужується до 1% [6].

Інформація про механічні властивості Ti_3Sn обмежена. Відомо, що ця сполука демонструє незвичайно низьку пружність, високу пластичність та високу здатність до демпфування [2, 4, 7].

Мета даного дослідження — визначити характеристики міцності за кімнатної температури сплавів Ti_3Sn десяти складів, які за температури солідуса є гомогенними.

Об'єкт та методи досліджень

Зразки для досліджень були виготовлені з компонентів високої чистоти (Ti — 99,85% і Sn — 99,9995%) електродуговою плавкою в печі з вольфрамовим електродом, що не витрачається, на мідному водоохолоджуваному поді в середовищі аргону, генерованому над розплавом титану. Зливи тричі перевертали та переплавляли для досягнення хімічної однорідності. Маса зливку складала 0,030 кг, втрати маси під час плавлення — 0,05%. Вміст кисню не перевищував 0,03%. Концентрація олова в матеріалах — від 22,8 до 25,0% (ат.).

*Тут і надалі склади сплавів наведено в % (ат.).

Зображення структури одержано за допомогою сканівного електронного мікроскопа (Superprobe-733, Jeol, Japan), а їх аналіз проведений з використанням програми SIAMS-600 (SIAMS Ltd.) [8].

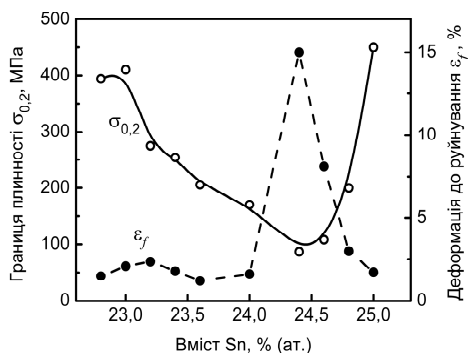
Механічні випробування проводили у повітрі за кімнатної температури. Границю плинності $\sigma_{0,2}$ визначали на зразках прямокутного перерізу розмірами 5 x 3 x 3 мм в умовах одновісного стиснення. Деформування здійснювали зі швидкістю $\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ до пластичної деформації і далі до руйнування. Деформацію до руйнування ϵ_f визначали за результатами випробувань на триточковий вигин зразків розмірами 25 x 4 x 1,5 мм зі швидкістю $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$. Для аналізу деформаційних кривих зразки розміром 50 x 5 x 3 мм випробовували на чотириточковий вигин. Такі самі зразки використовували для визначення резонансної частоти та уявного модуля Юнга в умовах поперечних коливань консольного зразка з частотою біля 350 Гц за методикою, описаною в роботі [4].

Результати досліджень та їх обговорення

Залежності границі плинності та деформації до руйнування від атомного вмісту олова наведено на рис. 1. Як видно, криві обох залежностей мають екстремальний характер. Границя плинності зменшувалась зі збільшенням вмісту олова і набувала мінімального значення 87,4 МПа у матеріалі 75,6Ti—24,4Sn. Подальше підвищення вмісту олова спричиняло стрімке зростання значень $\sigma_{0,2}$ до 450 МПа для матеріалу стехіометричного складу 75Ti—25Sn. Натомість деформація до руйнування 75,6Ti—24,4Sn була максимальною.

Аналіз мікрофотографій шліфів матеріалів, деякі з яких наведені на рис. 2, показав, що тільки зразки матеріалів із вмістом олова 24,4—25,0% містили одну фазу — Ti_3Sn . Зразки з концентрацією олова 23,0—24,0% мали переважно фазу Ti_3Sn з незначними прошарками титану або евтектики по границях зерен. У зразку з вмістом олова 22,8% добре помітно фрагменти евтектики $\beta\text{-Ti}^* + \text{Ti}_3\text{Sn}$. Це означає, що під час кристалізації утворюється евтектика, до складу якої входить $\beta\text{-Ti}$, який під час охолодження перетворюється на $\alpha\text{-Ti}$. Тому за кімнатної температури в складі евтектики спостерігається $\alpha\text{-Ti}$. Крім цього, зі збільшенням концентрації другої фази було помітно зменшення розміру елементів структури Ti_3Sn .

Залежності об'ємної концентрації $\alpha\text{-Ti}$ (V_{Ti}) та середнього вільного шляху Ti_3Sn (λ_m) від вмісту олова наведені на рис. 3. Оскільки для досліджених двофазних сплавів значення середнього вільного шляху



близькі до значень розміру зерна, на рисунку також наведено розмір зерна однофазного сплаву 75,6Ti—24,4Sn.

Рис. 1. Границя плинності $\sigma_{0,2}$ в умовах стиснення (\circ) та деформація до руйнування ϵ_f в умовах вигину (\bullet) в залежності від вмісту олова в сплавах Ti—Sn.

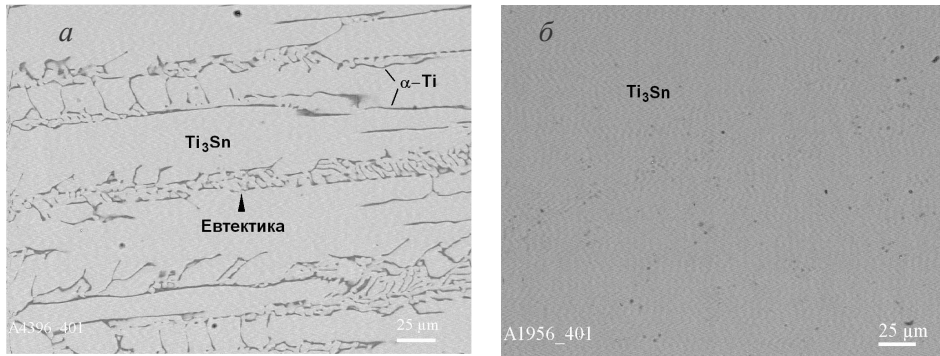


Рис. 2. Мікроструктура матеріалів 77,2Ti—22,8Sn (а) та 75,5Ti—24,5Sn (б). Світлим тоном позначений інтерметалід Ti_3Sn , темним — виділення α -Ti.

На відміну від характеристик пружності двофазних матеріалів, для розрахунку яких існують добре розроблені теоретичні підходи та розрахункові схеми, на сьогодні не існує повної теорії, яка б пов'язувала границю плинності з фазовим складом матеріалу. У першому наближенні для розрахунку границі плинності двофазного матеріалу було запропоновано використовувати модифіковане рівняння адитивності у формі [9]

$$\sigma_{0,2} = \sigma_{0,2\alpha}^c V_\alpha + \sigma_{0,2\beta}^c V_\beta + I_{\alpha\beta}, \quad (1)$$

де $\sigma_{0,2\alpha}^c$ і $\sigma_{0,2\beta}^c$ — границі плинності фаз α і β відповідно, які враховують розмір зерна і текстуру; V_α і V_β — об'ємний вміст відповідних фаз, а $I_{\alpha\beta}$ обумовлене взаємодією між фазами.

У відповідності до моделі, запропонованій в роботі [10], $I_{\alpha\beta}$ може мати як додатні, так і від'ємні значення в залежності від зв'язності фаз. У випадку, коли неперервною є лише фаза з меншою границею плинності, значення $I_{\alpha\beta}$ в формулі (1) матиме від'ємні значення, а у випадку зв'язності обох фаз рівняння (1) перейде в класичне рівняння адитивності для композитів, зміцнених волокнами, у припущенні рівності деформації обох компонентів. Зауважимо, що емпіричне рівняння (1) запропоноване для опису експериментально визначених залежностей границі плинності двофазних сплавів Ti—Mn [9] та двофазних сталей [10].

Як свідчать мікрофотографії структури (рис. 2), для більшості з досліджених матеріалів зв'язною є лише фаза Ti_3Sn . Винятком є матеріал 77,2Ti—22,8Sn, в якому можна припустити також і зв'язність фази α -Ti. Отже, внаслідок взаємодії між фазами у нашому випадку більш ймовірним є зменшення границі плинності, аніж її збільшення.

Лінійна апроксимація експериментальних даних залежності границі плинності від об'ємного вмісту α -Ti (рис. 3, б) у припущенні $I_{\alpha\beta} = 0$ приводить до рівняння

$$\sigma_{0,2} = 87(1 - V_{Ti}) + 3898V_{Ti}. \quad (2)$$

Відомо, що границя плинності чистого α -Ti залежить від наявності домішок та розміру зерна і становить 100—150 МПа, хоча після інтенсивного механічного деформування може сягати 700 і навіть перевищувати 900 МПа [11]. У випадку досліджуваних матеріалів вважали, що впливом розміру зерна і механічного деформування можна знехтувати. Проте внаслідок того, що титан у сплавах перебував у складі евтектики,

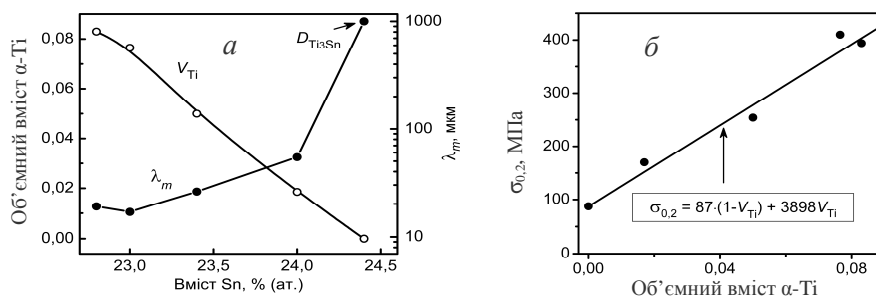


Рис. 3. Залежності об'ємного вмісту α -Ті (\circ) та середнього вільного шляху Ti_3Sn (\bullet) від вмісту олова в сплавах Ті—Sn (*a*) та границі плинності від об'ємного вмісту α -Ті (*б*).

важко точно вказати його границю плинності. Однак у будь-якому випадку оцінка за формулою (2) $\sigma_{0,2\text{Ti}} \approx 3900$ МПа є явно завищеною. Більше того, якщо вважати, що границя плинності титану становить приблизно 150—200 МПа, то в даному діапазоні вмісту α -Ті його впливом на границю плинності сплавів при подальшому аналізі можна знехтувати.

Графік, наведений на рис. 4, вказує на значну залежність границі плинності сплавів Ті—Sn від величини середнього вільного шляху λ_m , яка має характер спадаючої кривої. Ймовірним джерелом впливу середнього вільного шляху на границю плинності є наявність міжфазних границь, які відіграють таку саму роль, як і границі зерен однофазного матеріалу. Відомо, що на границю плинності багатофазних сплавів більший вплив справляють характеристики пластичної фази (наприклад, у сталях — середній вільний шлях фериту [12]), причому залежність $\sigma_{0,2}(\lambda_m)$ часто підлягає рівнянням типу Холла—Петча

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K(\lambda_m)^{-0,5}, \quad (3)$$

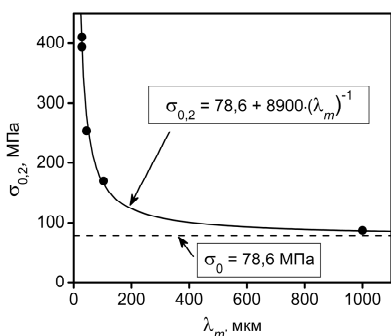
де σ_0 — порогове напруження; λ_m — середній вільний шлях Ti_3Sn ; K — коефіцієнт.

Аналіз показав (рис. 4), що, на відміну від відомих результатів [13], для яких справджується рівняння (3), залежність границі плинності сплавів Ті—Sn від середнього вільного шляху краще описується формулою

$$\sigma_{0,2} = \sigma_0 + K(\lambda_m)^{-1}, \quad (4)$$

де константи, розраховані з використанням різних способів апроксимації, набували значень $\sigma_0 \approx 74,5$ —78,6 МПа, $K \approx 8888$ —9086 МПа·мкм.

Деформаційні властивості та механічні характеристики чистого титану добре вивчені і очевидно, що відзначені відмінності у поведінці сплавів обумовлені особливостями деформування Ti_3Sn . Як свідчить рис. 5, крива напруження—деформація однофазного сплаву 75,5Ті—24,5Sn в області статичних деформацій від $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} є майже лінійною. Проте, незважаючи на загалом лінійне зростання, крива має зубчасту форму. За деформацій



напруження—деформація однофазного сплаву 75,5Ті—24,5Sn в області статичних деформацій від $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-2} є майже лінійною. Проте, незважаючи на загалом лінійне зростання, крива має зубчасту форму. За деформацій

Рис. 4. Залежність границі плинності сплавів Ті—Sn від середнього вільного шляху Ti_3Sn .

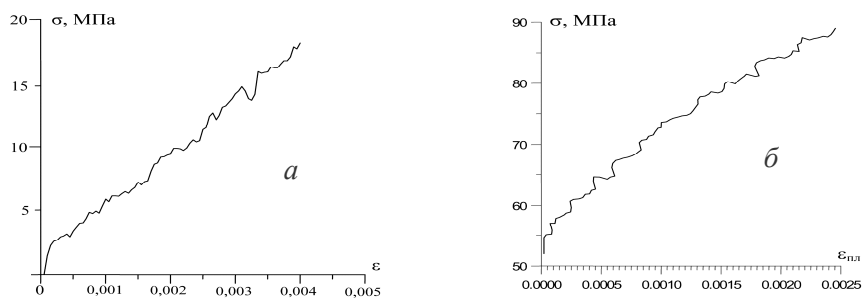


Рис. 5. Криві статичного деформування сплаву 75,5Ti—24,5Sn: а, б — пружна та пластична області відповідно.

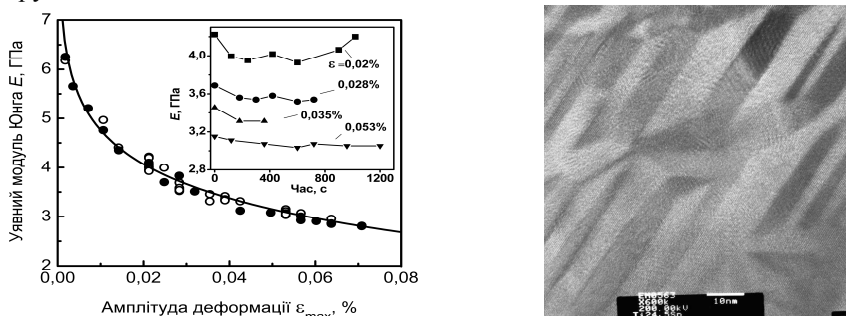


Рис. 6. Залежність уявного модуля Юнга від амплітуди максимальних циклічних деформацій ϵ_{\max} , виміряна під час збільшення (\circ) і зменшення (\bullet) амплітуди деформацій (на вставці — залежність уявного модуля Юнга від часу на різних рівнях ϵ_{\max}).

Рис. 7. Зображення двійників у сплаві 75,5Ti—24,5Sn, одержане за допомогою ТЕМ високого розрізнення (біла мітка відповідає 10 нм).

$\epsilon > 10^{-2}$ ($\sigma > 55$ МПа) деформування переходить в пластичний режим, в якому крива також є пилкоподібною.

На рис. 6 наведено результати визначення модуля Юнга сплаву 75,5Ti—24,5Sn за резонансною частотою коливань. Видно, що зі збільшенням амплітуди максимальної циклічної деформації ϵ_{\max} резонансна частота і, як наслідок, уявний модуль Юнга зменшуються з тенденцією до стабілізації в області деформацій $\epsilon_{\max} \approx 5 \cdot 10^{-4}$. Як видно на вставці до рис. 6, після збільшення амплітуди деформації зменшення уявного модуля відбувається впродовж деякого часу і потім стабілізується. Ці зміни є повністю оборотними і зменшення амплітуди спричиняє відповідне підвищення уявного модуля Юнга. Значення уявного динамічного модуля Юнга є малими у порівнянні з цією характеристикою традиційних титанових сплавів, проте вони збігаються з модулем Юнга, визначеним в статичному експерименті і який становив 4,8 ГПа.

Можливою причиною зменшення уявного модуля Юнга при збільшенні максимальних циклічних деформацій є нагрівання зразку, під час якого може відбуватися фазове перетворення, виявлене в роботах [4, 5]. На рис. 7 видно, що в процесі виготовлення в Ti_3Sn утворюється велика кількість двійників розміром порядку 10 нм. Їхня присутність і рух можуть визначати механічну поведінку досліджених сплавів.

Висновки

За кімнатної температури однофазний Ti_3Sn продемонстрував незвичайно високу пластичність при стисненні. Ймовірно, механізм

деформування зумовлений наявним фазовим перетворенням. Границя плинності двофазних сплавів $Ti_3Sn + \alpha-Ti$ зростає обернено пропорційно до середнього вільного шляху Ti_3Sn .

1. Буланова М. В. Фазовый состав, структура и механические свойства богатых титаном сплавов системы $Ti-Du-Sn$ / [М. В. Буланова, Ю. Н. Подрезов, Ю. В. Фартушная и др.] // Доп. НАН України. — 2007. — № 6. — С. 95—104.
2. Wong C. R. Low-frequency damping and ultrasonic attenuation in Ti_3Sn -based alloys / C. R. Wong, R. L. Fleischer // J. Mater. Res. — 1994. — 9. — P. 1441—1448.
3. Hsu H. Mechanical properties and deformation behavior of as-cast $Ti-Sn$ alloys / [H. Hsu, S. Wu, Y. Hong, W. Ho] // J. Alloys Compd. — 2009. — 479. — P. 390—394.
4. Vdovychenko O. V. Dynamic mechanical behavior of intermetallic Ti_3Sn / [O. V. Vdovychenko, M. V. Bulanova, Yu. V. Fartushna, A. A. Shcheretsky] // Scripta Mater. — 2010. — 62. — P. 758—761.
5. Ivanova O. In situ X-ray diffraction study of the phase transformation in the non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn / [O. Ivanova, M. Karpets, A. R. Yavari et al.] // J. Alloys Compd. — 2014. — 582. — P. 360—363.
6. Yin F. Thermodynamic modelling of the $Ti-Sn$ system and calculation of the $Co-Ti-Sn$ system / F. Yin, J. C. Tedenac, F. Gascoin // Calphad. — 2007. — 31. — P. 370—379.
7. Окунь И. Ю. Аномальная пластичность в интерметаллиде Ti_3Sn / [И. Ю. Окунь, А. В. Котко, С. А. Фирстов и др.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2007. — Вып. 17. — С. 12—19.
8. <http://siams.com>
9. Ankem S. A rationalization of stress-strain behavior of two-ductile phase alloys / S. Ankem, H. Margolin // Metall. Trans. A. — 1986. — 17. — P. 2209—2226.
10. Cho K. The law of mixtures applied to the plastic deformation of two-phase alloys of coarse microstructures / K. Cho, J. Gurland // Metall. Trans. A. — 1988. — 19. — P. 2027—2040.
11. Rack H. J. Titanium alloys for biomedical applications / H. J. Rack, J. I. Qazi // Mater. Sci. Eng. C. — 2006. — 26. — P. 1269—1277.
12. Bag A. Influence of martensite content and morphology on tensile and impact properties of high-martensite dual-phase steels / A. Bag, K. K. Ray, E. S. Dwarakadasa // Metall. Trans. A. — 1999. — 30. — P. 1193—1202.
13. Физическое материаловедение / Под ред. Р. У. Кана и П. Хаазена. — М. : Металлургия, 1987. — Т. 3. — 663 с.

Исследования механического поведения интерметаллида Ti_3Sn в области гомогенности

А. В. Вдовиченко, Ю. Н. Подрезов, М. В. Буланова, Ю. В. Фартушная

Исследовано механическое поведение в статическом и вибрационном экспериментах интерметаллических сплавов Ti_3Sn с содержанием олова 22,8—25,0% (ат.) при комнатной температуре. Установлено, что концентрационные зависимости предела текучести и деформации до разрушения имеют экстремальный характер. Минимальным пределом текучести (~87 МПа) и максимальной деформацией до разрушения (~15%) обладает сплав 75,6Ti—24,4Sn (% (ат.)).

Ключевые слова: интерметаллиды, механическое поведение, упругость, структура.

Studies of mechanical behavior of intermetallide Ti_3Sn within homogeneity range

O. V. Vdovychenko, Yu. M. Podrezov, M. V. Bulanova, Yu. V. Fartushna

The mechanical behavior of Ti_3Sn intermetallic alloys with Sn content of 22,8 to 25,0% (at.) was studied in static and vibration experiments at ambient temperature. Sharp concentration dependencies of the yield strength and ductility were observed. The 75,6Ti—24,4Sn (% (at.)) alloy demonstrated minimum of yield strength (~87 MPa) and maximum of failure strain (~15 pct).

Keywords: intermetallics, mechanical behavior, elasticity, structure.