



УДК 620.22:539.3:539.67

© 2010

А. В. Вдовиченко, М. В. Буланова, Ю. В. Фартушная,
А. А. Щерецкий

Высокодempфирующее интерметаллическое соединение Ti_3Sn

(Представлено академиком НАН Украины В. В. Скороходом)

Методами резонансної механічної спектроскопії та динамічного механічного аналізу досліджено модуль Юнга і декремент коливань однофазного сплаву Ti_3Sn в діапазоні частот від 1 до 5 МГц. Встановлено, що деформування сплаву в пружній області відбувається нелінійно, сплаву притаманні низька пружність і незвичайно високі характеристики демпфування в діапазоні температур 125–475 К, що може бути пов'язано з виявленим фазовим перетворенням близько 350 К. З підвищенням частоти декремент коливань зменшується, а модуль Юнга немонотонно збільшується.

В работах [1–3] показано, что сплавы системы Ti–Sn и систем высшего порядка на ее основе обладают комплексом привлекательных механических свойств, сочетающихся с высокими температурами плавления (> 1800 К). В частности, в [4] видно, что интерметаллид Ti_3Sn демонстрирует высокую пластичность при комнатной температуре. В работе [5] приведены данные, свидетельствующие не только о высокой пластичности сплавов $Ti_{80}Sn_{20}$ и $Ti_{78}Sn_{22}$, но также об их высоких демпфирующих свойствах при низких (от 0,1 до 10 Гц) частотах колебаний. Изученные в работе [5] сплавы содержат две фазы — преимущественно интерметаллид Ti_3Sn и незначительное количество титана. Если свойства Ti широко изучены, то о свойствах Ti_3Sn имеется лишь ограниченная информация. Согласно диаграмме состояния системы Ti–Sn [6], интерметаллид Ti_3Sn плавится конгруэнтно при 1943 К, стабилен до комнатной температуры и не претерпевает фазовых превращений в этом интервале температур. Соединение имеет гексагональную решетку, сверхструктурную к α -Ti, типа Ni_3Sn ($hP8-P4_12_12$) с периодами $a = 5,916 \pm 0,004$ и $c = 4,764 \pm 0,004$ [7].

В связи с этим необходимо всестороннее изучение структуры и свойств интерметаллического соединения Ti_3Sn и, в частности, исследование его характеристик упругости и неупругости как с точки зрения фундаментальных знаний в области материаловедения интерметаллидов, так и для изучения возможности практического применения данных материалов в качестве шумо- и вибропоглощающих. Целью данной работы является изучение

динамического модуля Юнга и декремента колебаний соединения Ti_3Sn в широком диапазоне температур и частот механических колебаний.

1. Объект и методы исследования. Образец Ti_3Sn был получен из компонентов высокой чистоты (Ti — 99,85% и Sn — 99,9995%) путем электродуговой плавки в печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в среде аргона, очищенного расплавленным титаном. Для достижения химической однородности слиток трижды переворачивали и переплавляли. Масса слитка составляла около 0,030 кг, потеря веса при плавке — 0,05%. Поэтому считали, что состав образца отвечает зашихтованному. Содержание кислорода в образце не превышает 0,03%, что отвечает его содержанию в исходном титане. По результатам сканирующей электронной микроскопии, образец однофазен и является интерметаллидом Ti_3Sn . Материал в виде образца стержневой формы прямоугольного поперечного сечения размерами $50 \times 5 \times 3$ мм исследовали в литом состоянии.

Определение характеристик упругости и неупругости материалов одним методом в широком диапазоне частот технически трудно реализуемо. Поэтому измерения проводили четырьмя различными методами в следующем порядке: 1) методом сквозного прозвучивания образца [8] на частоте 5 МГц; 2) методом резонансной механической спектроскопии стержневого образца [9] в диапазоне частот от 20 до 100 кГц; 3) методом резонансных колебаний консольно закрепленного образца [10] на частоте ~ 200 Гц; 4) методом динамического механического анализа (ДМА) на частотах от 1 до 20 Гц.

ДМА проводили в температурном диапазоне от 125 до 473 К, остальные исследования — при комнатной температуре. Такая последовательность измерений позволила минимизировать влияние возможных необратимых изменений структуры и фазового состава в результате термического и силового воздействия на исследуемые характеристики.

Методом сквозного прозвучивания определяли время распространения ультразвукового импульса в образце, по которому была рассчитана скорость продольной упругой волны C_l .

Резонансными методами измеряли собственные частоты колебаний образца и по ним, используя формулы теории упругости [11], рассчитывали динамический модуль Юнга E исследуемого материала. По ширине резонансной кривой на уровне половины ее амплитуды определяли декремент колебаний δ .

Динамический механический анализ проводили на установке DMA 242 (NETZSCH GmbH) при трехточечном изгибе образца в диапазоне температур от 125 до 475 К, равномерно увеличивая температуру со скоростью 2 К/мин. Модуль Юнга определяли по отношению напряжений к деформациям, а в качестве характеристики неупругости определяли угол сдвига фаз γ между приложенной циклической нагрузкой и измеренным перемещением. Декремент колебаний рассчитывали по формуле [12] $\delta \approx \pi \operatorname{tg} \gamma$.

2. Результаты и их анализ. Общие результаты определения модуля Юнга и декремента колебаний на разных частотах при комнатной температуре приведены на рис. 1. Видно, что декремент колебаний с увеличением частоты уменьшается, а модуль Юнга в целом возрастает, хотя эта зависимость носит немонотонный характер. Следует отметить, что приведенное на графике значение модуля Юнга при частоте 5 МГц является оценочным. Известно, что в уравнение, связывающее скорость распространения продольной упругой волны и модуль Юнга, входит коэффициент Пуассона μ материала, значение которого для Ti_3Sn неизвестно. Известно, однако, что для большинства металлов и интерметаллических соединений значения μ лежат в диапазоне 0,2–0,35. На графике приведено значение E , рассчитанное при $\mu = 0,35$. При более низких значениях μ расчетные значения модуля Юнга выше.

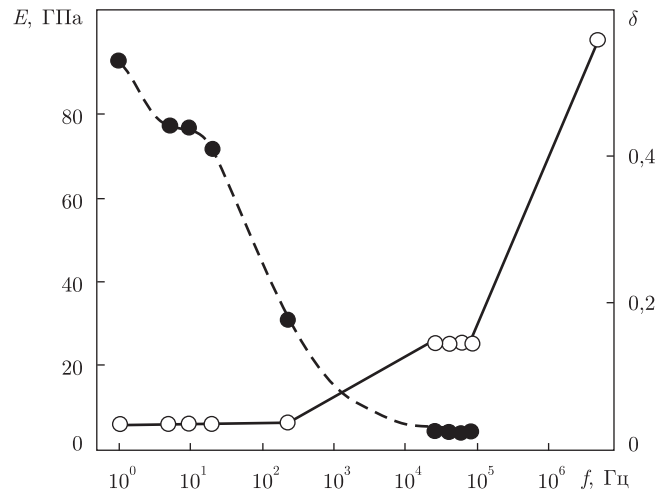


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга (o) и декремента колебаний (•) интерметаллида Ti_3Sn от частоты исследований при комнатной температуре

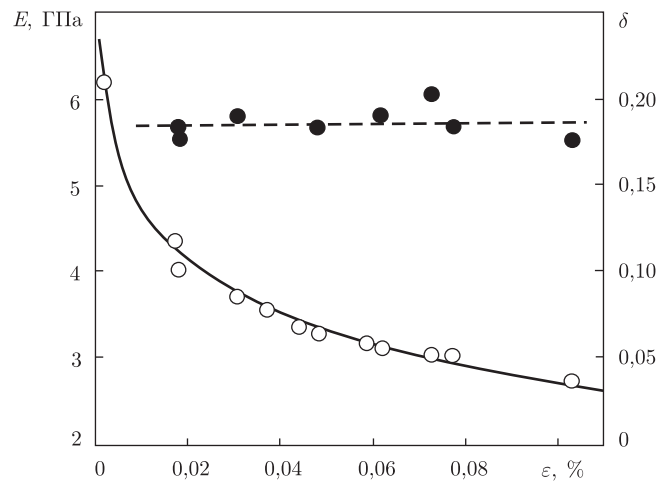


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга (o) и декремента колебаний (•) от амплитуды максимальных циклических деформаций при изгибных колебаниях

Зависимости модуля Юнга и декремента колебаний от амплитуды максимальных циклических деформаций, полученные по методу 3 (колебания консольно закрепленного образца с частотой ~ 200 Гц), приведены на рис 2.

В данном диапазоне частот и амплитуд максимальных циклических деформаций материал обладает низкой упругостью и высокими диссипативными свойствами. Как видно, с увеличением амплитуды деформации от $2 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} модуль Юнга уменьшается более чем вдвое, в то время как декремент колебаний, несмотря на некоторый разброс значений, практически остается постоянным.

На рис. 3 приведены резонансные кривые (амплитудно-частотные зависимости) интерметаллида при колебаниях консольного образца с частотой около 200 Гц, измеренные при увеличении и при уменьшении частоты возбуждения.

Обращает на себя внимание явно несимметричная форма резонансной кривой (см. рис. 3), что свидетельствует о существенной нелинейности поведения образца. Подобная

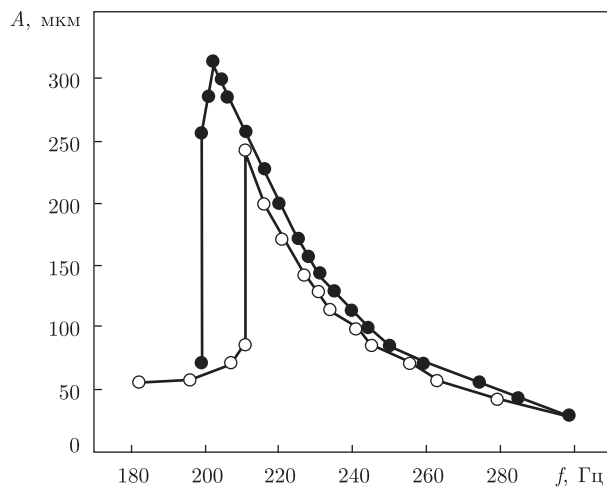


Рис. 3. Резонансные кривые изгибных колебаний при увеличении (○) и уменьшении (●) частоты возбуждения

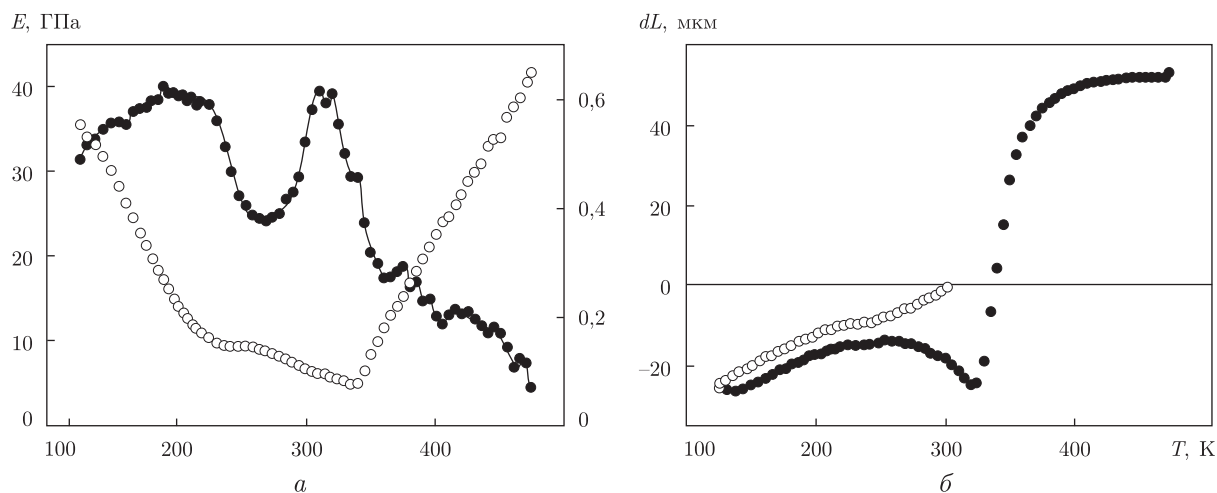


Рис. 4. Температурные зависимости: *a* — модуля Юнга (○) и декремента колебаний (●) при нагреве; *б* — удлинения образца при охлаждении (○) и нагреве (●)

форма резонансной кривой характерна для систем, жесткость (упругость) которых уменьшается с увеличением амплитуды колебаний. Она наблюдалась при колебаниях образцов материалов, содержащих макродефекты структуры, например, частично спеченных порошковых материалов [13]. Однако для литых материалов столь сильная нелинейность совершенно не характерна. Можно предположить, что сильная зависимость характеристики упругости и, как следствие, резонансных частот колебаний образцов, от амплитуды относительных деформаций вызывается изменениями структуры материала в процессе деформирования. Стабильность формы кривой и ее ширины в процессе циклического деформирования свидетельствует об обратимости процессов, происходящих при этом в материале, и о стабильности высокой демпфирующей способности вплоть до значений относительных деформаций, близких к разрушающим.

Результаты ДМА (частота 1 Гц), представленные на рис. 4, *a*, показывают, что при увеличении температуры от 125 до 343 К модуль Юнга в целом убывает от 35 до 5 ГПа. При

комнатной температуре модуль Юнга интерметаллида, определенный данным методом, равен $E = 7,1$ ГПа. Дальнейшее повышение температуры вплоть до 673 К сопровождается ростом значений E .

Такое поведение модуля Юнга в зависимости от температуры свидетельствует о наличии фазового превращения при температуре около 350 К. Для проверки этого факта нами проведены дилатометрические измерения, выявившие излом на кривой температура — удлинение при температуре около 325 К (см. рис. 4, б), что подтверждает наличие превращения. Как уже отмечалось, по известным данным соединение Ti_3Sn не претерпевает фазовых превращений в интервале от температуры плавления до комнатной температуры. Таким образом, наличие фазового превращения при температуре, несколько выше комнатной, можно считать впервые установленным фактом. Вопрос о природе превращения находится в стадии изучения.

Измерения демпфирующей способности при низкой частоте (см. рис. 4, а) выявили по крайней мере два хорошо различимых пика: пик (или серия пиков) при температуре около 190 К и пик (или два пика) — около 310 К. Зависимость демпфирующей способности имеет локальный минимум при температуре около 270 К. В то же время, величина декремента колебаний при этой температуре остается очень высокой и составляет 0,38. С увеличением температуры выше 310 К демпфирующая способность постепенно снижается, но все таки даже при температуре 473 К декремент колебаний составляет 0,07, т.е. материал остается сильно демпфирующим. Важно отметить высокую демпфирующую способность интерметаллида при низких температурах. Даже при температуре 125 К декремент колебаний составляет около 0,5.

Таким образом, установлено, что в области температур, несколько выше комнатной, интерметаллид Ti_3Sn претерпевает фазовое превращение. Соединение демонстрирует необычные динамические свойства. Модуль Юнга соединения существенно зависит от частоты нагружения и изменяется при комнатной температуре от 5 ГПа при низких частотах (1–200 Гц) до 90 ГПа — при ультразвуковых частотах. Интерметаллид обладает необычно высокими демпфирующими свойствами. Декремент колебаний δ при комнатной температуре в частотном диапазоне 1...200 Гц составляет 0,18...0,45, а в частотном диапазоне 20...100 кГц — до 0,03. Высокие демпфирующие свойства при низких частотах сохраняются в диапазоне температур от 125 до 475 К. Сильно нелинейные резонансные колебания свидетельствуют, что модуль Юнга при деформировании соединения обратимо изменяется. Природа установленных особенностей в настоящее время изучается.

1. Буланова М. В., Подрезов Ю. Н., Фартушина Ю. В. и др. Структура и механические свойства сплавов системы Ti-Sn // Доп. НАН України. – 2006. – No 11. – С. 101–108.
2. Bulanova M., Podrezov Yu., Fartushna Yu. Phase composition, structure and mechanical properties of Ti-Du-Si-Sn alloys // Intermetallics. – 2006. – 14. – P. 435–443.
3. Буланова М. В., Подрезов Ю. Н., Фартушина Ю. В. и др. Фазовый состав, структура и механические свойства богатых титаном сплавов системы Ti-Du-Sn // Доп. НАН України. – 2007. – № 6. – С. 95–104.
4. Окунь И. Ю., Котко А. В., Фирстов С. А. и др. Аномальная пластичность в интерметаллиде Ti_3Sn // Электронная микроскопия и прочность материалов. – 2007. – No 17. – С. 12–19.
5. Wong C. R., Fleischer R. L. Low-frequency damping and ultrasonic attenuation in Ti_3Sn -based alloys // J. Mater. Res. – 1994. – 9. – P. 1441–1448.
6. Yin F., Tedenac J. C., Gascoin F. Thermodynamic modelling of the Ti-Sn system and calculation of the Co-Ti-Sn system // Calphad. – 2007. – 31, No 3. – P. 370–379.
7. Rogl P. Titanium: Physico-chemical properties of its compounds and alloys. – Vienna: IAEA, 1983. – 310 p.
8. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – Москва: Мир, 1972. – 238 с.

9. *Vdovychenko O. V., Voropaev V. S., Slipenyuk A. N.* Effect of microstructure on Young's modulus of extruded Al-SiC composites studied by resonant ultrasound spectroscopy // *J. Mater. Sci.* – 2006. – **41**, No 24. – P. 8329–8338.
10. *Вдовиченко А. В., Подрезов Ю. Н.* Эволюция динамического модуля Юнга и демпфирующей способности пористого железа // *Металлофизич. новейшие технологии.* – 2005. – **27**, № 11. – С. 1429–1440.
11. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Т. 7. Теория упругости. – Москва: Наука, 1987. – 248 с.
12. *Постников В. С.* Физика и химия твердого состояния. – Москва: Металлургия, 1978. – 544 с.
13. *Вдовиченко А. В., Подрезов Ю. Н., Скороход В. В.* Исследование эволюции межчастичных границ в высокоплотных пресовках из железного порошка методом механической резонансной спектроскопии // *Порошк. металлургия.* – 2008. – № 5./6. – С. 128–137.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
Физико-технологический институт металлов
и сплавов НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 17.12.2009

O. V. Vdovychenko, M. V. Bulanova, Yu. V. Fartushna, A. A. Shcheretsky

High-damping intermetallic compound Ti₃Sn

The damping factor and Young's modulus have been measured in single-phase Ti₃Sn using resonance mechanical spectroscopy and dynamic mechanical analysis. The behavior of the alloy in the elastic domain is found to be non-linear. The compound demonstrates low elasticity and unusual high damping at 125 to 475 K, which can be related to a phase transition identified at about 350 K. With increase in the frequency, the damping factor decreases but Young's modulus increases non-monotonously.