

PACS: 81.40.–z

Ю.Н. Подрезов, О.М. Иванова

## ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ МАРТЕНСИТНОГО СПЛАВА $Ti_3Sn$ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины  
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 17 марта 2014 года

*Исследовано сверхупругое резиноподобное поведение сплава на основе интерметаллида  $Ti_3Sn$ . Сплав демонстрирует чрезвычайно низкое (3 GPa) значение модуля упругости, эффективный модуль возрастает при увеличении усилия, что связывается с исчерпанием источников структурных перестроек, обусловленных переориентацией двойников. Сверхмелкая двойниковая структура размером 10–20 нм наблюдалась методом ТЕМ в недеформированном состоянии. Предварительная пластическая деформация приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются как двойники, так и отдельные дислокации.*

**Ключевые слова:** мартенситное превращение, псевдоупругость, титановые сплавы, динамический механический анализ, механические испытания

*Досліджено надпружню резиноподібну поведінку сплаву на основі інтерметаліду  $Ti_3Sn$ . Сплав демонструє надзвичайно низьке (3 GPa) значення модуля пружності, ефективний модуль зростає при збільшенні зусилля, що пов'язано з вичерпуванням джерел структурних перебудов, зумовлених переорієнтацією двійників. Дрібна двійникова структура розміром 10–20 нм спостерігалась методом ТЕМ в недеформованому стані. Попередня пластична деформація призводить до формування структури, в якій спостерігаються як двійники, так і окремі дислокації.*

**Ключові слова:** мартенситне перетворення, псевдопружність, титанові сплави, динамічний механічний аналіз, механічні випробування

### Введение

Интерес к мартенситному превращению (МП) вызван широкими возможностями создания новых материалов и получения принципиально новых свойств. Особенности механического поведения этих сплавов в области температур МП способствуют их успешному применению во многих отраслях народного хозяйства. Уникальная способность восстанавливать форму при изменении температуры, демонстрировать сверхупругое или резиноподобное поведение, изменять форму под действием электрических или магнитных полей сделала эти материалы незаменимыми в элементах конструкций, ко-

торые требуют дистанционного управления. Безусловным лидером среди пользователей сплавов с эффектом памяти формы (ЭПФ) является медицина. ЭПФ применяется при восстановлении кровеносных сосудов и желчных протоков, эффекты сверхупругости и резиноподобия – при создании имплантантов для костей и суставов. Низкомодульные материалы используются для лечения вывихов, искривлений позвоночника и зубов.

Дальнейшее развитие этих материалов направлено на расширение спектра функциональных возможностей за счет поиска принципиально новых сплавов и изучения механизмов деформации и разрушения для целенаправленного управления комплексом свойств. Мартенситные титановые сплавы являются одними из наиболее привлекательных материаловедческих объектов. Они сочетают в себе высокую прочность, малый удельный вес, высокую коррозионную стойкость, хорошую биосовместимость и, кроме того, относительно дешевы. Среди титановых соединений и интерметаллидных фаз, претерпевающих МП, наиболее известны сплавы на основе интерметаллида TiNi, тройного интерметаллида  $Ti_4Nb_2Al$  и сплавы системы Ti–Nb.

В наших недавних работах [1–9] были найдены новые сплавы на основе интерметаллида  $Ti_3Sn$ , в которых протекает МП. Они демонстрируют необычные сверхупругие свойства и имеют высокую склонность к демпфированию.

Эффекты сверхупругости и резиноподобия наиболее важны при создании имплантантов костей и суставов, поскольку кости имеют модуль упругости 15–30 GPa, их псевдоупругая деформация может достигать 3%. Во многих работах, посвященных созданию суперэластичных материалов, различают два типа псевдоупругости, связанных с мартенситным превращением: 1) суперэластичность, связанная с МП, индуцированным внешним напряжением, которая наблюдается при температурах выше температуры МП; 2) псевдоупругость, обусловленная переориентацией двойников, которая наблюдается при температурах ниже температуры МП [10–14]. Последний вид псевдоупругости известен также как резиноподобное поведение.

При первом типе сверхупругости во время нагружения происходит индуцированное напряжениями МП, а во время разгрузки мартенсит превращается обратно в аустенит. Последнее превращение термоактивированное: суперэластичность наблюдается, когда фаза аустенита термодинамически стабильна. Такое механическое поведение присуще сплавам на основе никелида титана и большинству сплавов системы титан–ниобий.

В работе [15] результаты анализа механического поведения сплавов системы Ti–Nb на начальном участке нагружения обобщены в виде схемы (рис. 1).

Обращает внимание наличие нескольких областей обратимой деформации: сначала наблюдается обычная упругая деформация, при определенном нагружении индуцируется МП и проявляется связанная с ним сверхупругость и, наконец, на последнем участке, когда мартенситный механизм псевдоупругости исчерпывается, опять имеет место классическая упругая деформация.

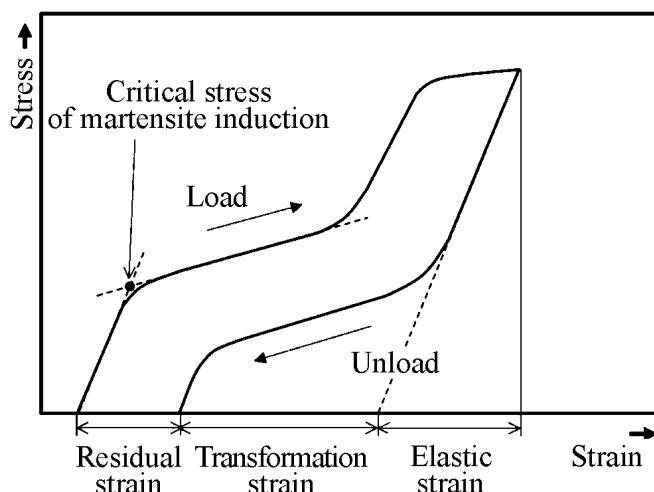


Рис. 1. Схема псевдоупругого участка кривой нагружения [15]

Следует отметить некоторую неоднозначность в определении механических свойств таких материалов. Например, в исследованном в работе [15] сплаве 75Ti–25Nb суммарная упругая деформация на границе текучести достигает 3% при напряжении 300 МПа. Исходя из этого модуль упругости, рассчитанный как отношение предела текучести к суммарной упругой деформации, равен 10 GPa. В то же время из-за присутствия начального упругого участка деформации модуль упругости, определенный стандартными механическими испытаниями (динамическим методом или малыми статическими нагружениями), равен 70 GPa. В работе [16] приведена обобщенная информация об упругом поведении наиболее распространенных сплавов систем титан–ниобий и титан–никель. Вследствие описанных выше особенностей их механического поведения все эти сплавы, тестируемые по стандартным методикам, демонстрируют модуль упругости на уровне 80–50 GPa.

Механическое поведение второй группы мартенситных сплавов, которые отличаются резиноподобием, существенно иное. В работе Оцуки [17] отмечается, что резиноподобное восстановление деформации происходит при температурах ниже температуры начала прямого МП в фазе мартенсита. Такое поведение связывают с обратимым движением границы между двойниками и процессом переориентации двойников. В наших предыдущих работах [1,4,6,7,9] установлено, что сплав на основе  $Ti_3Sn$  и нестехиометрический интерметаллид  $Ti_{75.5}Sn_{24}$  претерпевают фазовое превращение при 315 К. Предполагается, что механизм сверхупругости этого сплава относится ко второй группе.

Целью работы является исследование особенностей сверхупругого поведения сплавов на основе интерметаллида  $Ti_3Sn$  под действием внешнего давления.

### Методика эксперимента

Интерметаллид  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$  выплавлялся электродуговым способом из чистых (99.99 at.%) компонентов Ti и Sn в атмосфере аргона, очищенного

титановым геттером, с использованием нерасходуемого титанового электрода. Каждый слиток переворачивали и переплавляли три раза для обеспечения химической однородности. Механические испытания на сжатие проводили на машине CERAMTEST со скоростью  $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Для прецизионного исследования механического поведения были проведены испытания образцов на сжатие по специальной методике с использованием тензорезисторов Куова DPM-752, которые крепятся непосредственно на боковой поверхности образца. Такая методика позволяет с большой точностью анализировать упругий участок нагружения и начальные стадии пластической деформации. Для испытаний использовали прямоугольные образцы диаметром 3 mm и длиной 6 mm. Исследования методом ТЕМ проводили на электронном микроскопе JEM 100 CX. Образцы готовили методом электрополирования с использованием электролита состава, ml:  $\text{HClO}_4$  – 40,  $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{OH}$  – 240,  $\text{CH}_3\text{OH}$  – 400.

### Результаты экспериментов

На рис. 2 приведен фрагмент диаграммы нагружения нестехиометрического интерметаллида  $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24}$ , полученного по описанной методике. Из диаграммы видно, что этот сплав демонстрирует чрезвычайно низкое (3 GPa) значение модуля упругости с самого начала нагружения. Более того, эффективный модуль возрастает при увеличении нагружения. Такой характер кривой проявляется в случаях, когда постепенно исчерпывается источник структурных перестроек, которые отвечают за сверхупругое поведение.

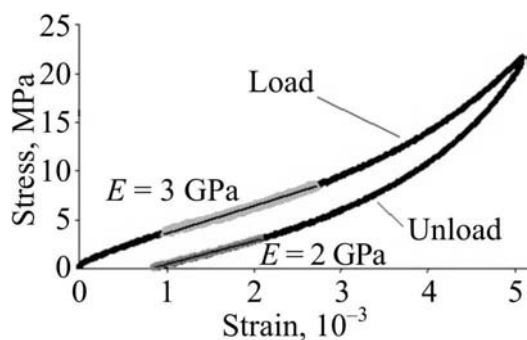


Рис. 2. Фрагмент диаграммы нагружения нестехиометрического интерметаллида  $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24}$

Характерной особенностью диаграммы является присутствие гистерезиса: вначале нагружение спадает быстрее, но потом его спад замедляется и эффективный модуль упругости при разгрузке становится меньше, чем при нагружении (2 GPa). Отметим, что при повторном нагружении гистерезис исчезает, т.е. имеет место эффект «тренировки», характерный для большинства материалов с термоупругим превращением. В приведенном эксперименте нагружение образца происходило до напряжения 25 MPa, что ниже предела текучести  $\sigma_y = 60 \text{ MPa}$ , поэтому небольшая остаточная деформация связана не с пластической деформацией, а с неполным восстановлением структуры упругих дефектов.

На обычных диаграммах переход от упругого (линейного) участка нагружения к неупругому сопровождается резким уменьшением скорости нагружения. При отсутствии эффекта сверхупругости точка перехода от линейной стадии к нелинейной трактуется как предел текучести. В случае сверхупругости обратимая деформация может проявляться и при нагружении материала выше точки перегиба (как, например, на рис. 1). Поэтому деформация, которая соответствует предельной псевдоупругой деформации, для этих материалов определяется путем построения диаграмм нагрузка–разгрузка, а предел текучести трактуется как минимальное напряжение, выше которого наблюдается необратимая деформация.

На рис. 3 приведены диаграммы нагрузка–разгрузка для микрокристаллического нестехиометрического интерметаллида  $Ti_{75.5}Sn_{24}$ , продеформированного до разных степеней деформации. Нагружение образца до напряжений ниже точки перегиба с последующим разгрузением ведет к полному восстановлению формы. Максимальное значение псевдоупругости в точке перегиба достигает 1.5%. Увеличение напряжения за точку перегиба ведет к появлению остаточной деформации после разгрузки образца. Таким образом, точка перегиба соответствует началу пластической деформации, а напряжение в этой точке – пределу текучести материала.

Наложение псевдоупругих участков кривых, полученных после разной пластической деформации (рис. 4), демонстрирует их тождественность. Это свидетельствует о едином характере структурных перестроек в области псевдоупругости независимо от степени предварительной пластической деформации (см. рис. 3).

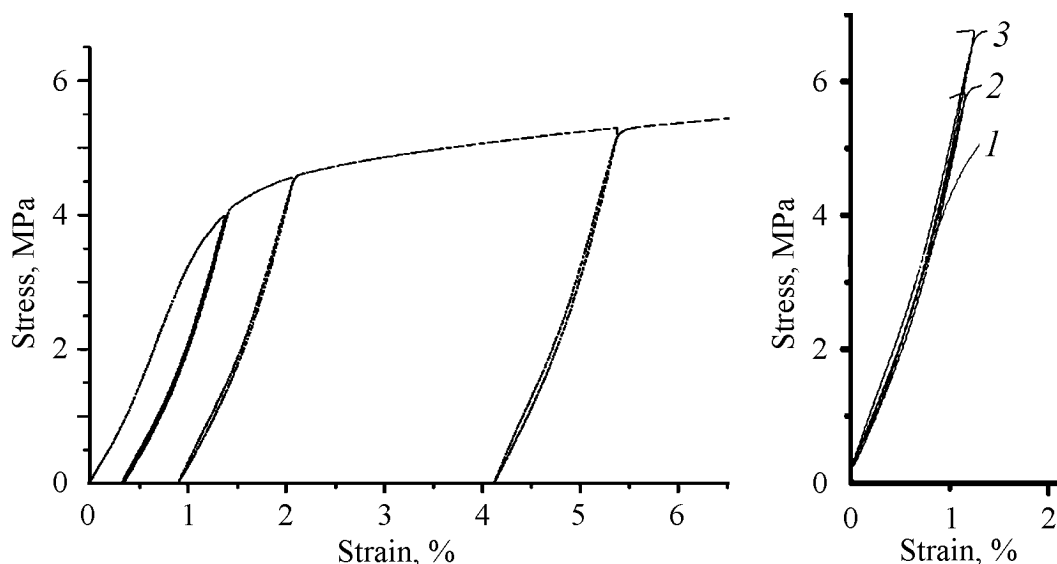


Рис. 3. Результаты циклических испытаний на сжатие материала  $Ti_{75.5}Sn_{24}$

Рис. 4. Псевдоупругая часть кривых нагружения мелкокристаллического сплава  $Ti_{75.5}Sn_{24}$ , продеформированного сжатием до разной степени пластической деформации, %: 1 – 0.2, 2 – 1, 3 – 4

Наблюдаемые кривые нагружения сплавов  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$  отличаются от псевдоупругих кривых, характерных для материалов с индуцированным напряжением МП (см. рис. 1). Однако они аналогичны кривым, наблюдаемым для материалов, проявляющих псевдоупругость, обусловленную обратимым двойникованием [10–14]. Учитывая сходство кривых нагружения, гистерезис при циклировании и тот факт, что материалы на основе интерметаллида  $Ti_3Sn$  демонстрируют псевдоупругость при температурах ниже температуры МП, мы считаем, что причиной псевдоупругости в этих сплавах может быть переориентация двойников.

Результаты электронно-микроскопического анализа показывают, что двойники в исследованных сплавах формируются в результате термоупругого превращения и существуют в материале еще до начала нагружения. Светлопольное изображение двойников и соответствующая электронограмма приведены на рис. 5. Плотность двойников тем выше, чем больше размер зерна в материале. В нестехиометрическом интерметаллиде с размером зерна 200 нм возникает сверхмелкая двойниковая структура. Переход из одной двойниковой плоскости в другую происходит на расстоянии 10–20 нм (рис. 5,а).

Электронограмма, приведенная на рис. 5,б, демонстрирует характерные тяжи, которые свидетельствуют о наличии двойников.

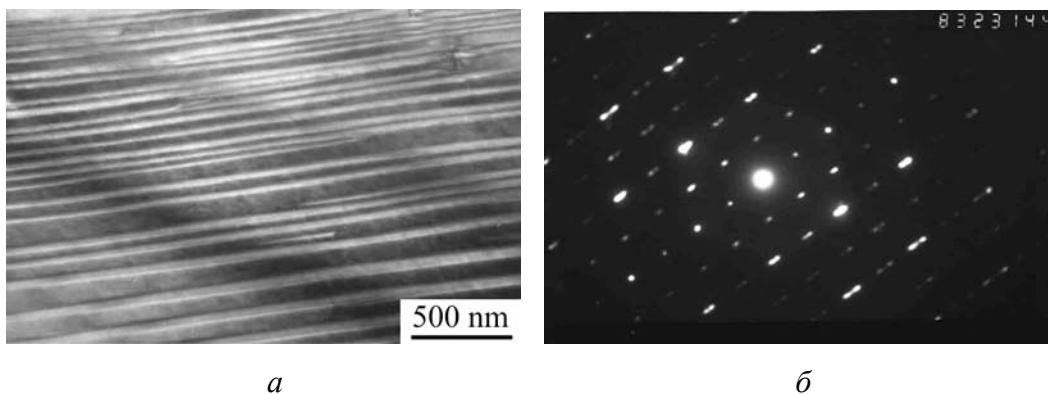
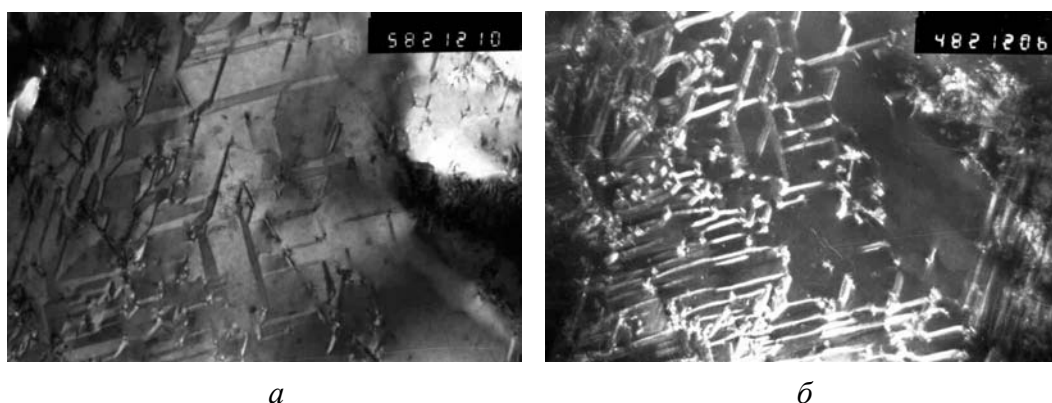


Рис. 5. Светлопольное изображение двойников в нестехиометрическом интерметаллиде  $Ti_{75.5}Sn_{24}$  (а) и соответствующая электронограмма (б)

Чрезвычайно высокая плотность двойников является причиной аномально-низкого модуля упругости, поскольку в выражение для расчета деформации по двойниковому механизму входит количество двойников [18]. Высокая плотность двойников влияет также на концентрацию напряжений возле границы зерна. Используя для анализа структурной чувствительности предела текучести классический эстафетный механизм, следует учитывать не только длину дислокационно-двойникового скопления, но и плотность двойников, концентрирующихся у границы. Вследствие этого в уравнении Холла–Петча показатель степени меняется с классического  $-0.5$  на  $-1$  [18]. Существование высокой концентрации напряжения в области границы ведет к

значительному понижению предела текучести. В литом сплаве  $Ti_{75.5}Sn_{24}$  с размером зерна  $200\ \mu m$  значение предела текучести составляет  $60\ MPa$ , что в 10 раз меньше, чем у интерметаллидов с решеткой  $DO_{19}$ , не претерпевающих мартенситное превращение [2].

Механизм перехода от упругой деформации к пластической и закономерности формирования предела текучести изучали с использованием электронно-микроскопического анализа. Для исследований деформированной структуры из образцов на сжатие изготавливали фольги по методике, где одним из этапов приготовления образцов является электролитическое травление. Наличие трещин существенно усложняет получение качественного объекта для электронно-микроскопических наблюдений. Поэтому качественные изображения были получены только на нестехиометрическом образце на сжатие  $4.3\%$  (рис. 6).



**Рис. 6.** Микроструктура нестехиометрического интерметаллида  $Ti_3Sn$ , деформированного сжатием на  $4.3\%$ : *a* – светлое поле, *б* – темное поле [2]

Результаты исследований свидетельствуют о том, что в процессе деформации интерметаллида  $Ti_3Sn$  активизируется как двойниковый, так и дислокационный механизмы пластической деформации. Пластическая деформация начинается по более легкому двойниковому механизму. Однако при достаточно малых степенях деформации двойников этот механизм постепенно дополняется дислокационным. Двойники и дислокации хорошо видны и в светлопольном (рис. 6,*a*), и в темнопольном (рис. 6,*б*) изображениях.

Таким образом, предварительная пластическая деформация нестехиометрического интерметаллида  $Ti_3Sn$  приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются сверхмелкие двойники и отдельные дислокации. Появление дислокаций в структуре объясняется увеличением деформационного упрочнения с возрастанием деформации. Во время деформационного упрочнения происходит разблокирование дислокационных источников. Важно, что наличие дислокаций не влияет на характер сверхупругого поведения материала при его разгрузке и при повторном нагружении после пластической деформации (см. рис. 4).

### Выводы

1. Мартенситные сплавы на основе интерметаллида  $Ti_3Sn$  при приложении давления проявляют эффект сверхупругости по резиноподобному механизму. Сплав  $Ti_{75.5}Sn_{24}$  демонстрирует чрезвычайно низкое (3 GPa) значение модуля упругости с самого начала нагружения. Эффективный модуль возрастает при увеличении усилия, что характерно для материалов, у которых постепенно исчерпывается источник структурных перестроек.

2. Физическая причина сверхупругости этих сплавов связана с переориентацией двойников. Двойники в исследованных сплавах формируются вследствие термоупругого превращения и существуют в материале еще до начала нагружения. В нестехиометрическом интерметаллиде с размером зерна 200  $\mu m$  возникает сверхмелкая двойниковая структура. Переход из одной двойниковой плоскости в другую происходит на расстоянии 10–20 nm.

3. Предварительная пластическая деформация нестехиометрического интерметаллида  $Ti_3Sn$  приводит к формированию структуры, в которой наблюдаются как сверхмелкие двойники, так и отдельные дислокации. Наличие дислокаций не влияет на характер сверхупругого поведения материала при его разгрузке и при повторном нагружении после пластической деформации.

1. O.V. Vdovychenko, M.V. Bulanova, V.Yu. Fartushna, A.A. Shcheretsky, Scripta Mater. **62**, 758 (2010).
2. И.Ю. Окунь, А.В. Котко, С.А. Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Я.И. Евич, Ю.В. Фартушина, М.В. Буланова, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2007), вып. 14, с. 12–20.
3. М.В. Буланова, Ю.М. Подрезов, Ю.В. Фартушина, М.В. Ремез, А.В. Котко, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2010), вып. 17, с. 72–82.
4. О.М. Иванова, М.В. Буланова, М.В. Карпец, Ю.М. Подрезов, Ю.В. Фартушина, в сб.: Электронная микроскопия и прочность материалов, ИПМ НАН Украины, Киев (2012), вып. 18, с. 51–59.
5. О.М. Иванова, Ю.М. Подрезов, О.А. Щерецький, в зб.: Наукові нотатки, Луцьк (2013), вип. 41, ч. 1, с. 99–105.
6. O. Ivanova, M. Karpets, A.R. Yavari, K. Georgarakis, Yu. Podrezov, J. Alloys Compounds **582**, 360 (2014).
7. Ю.М. Подрезов, О.М. Иванова, М.В. Буланова., О.А. Щерецький, в зб.: Матеріали для роботи в екстремальних умовах, ІФФ НТУУ «КПІ», Київ (2012), с. 171–175.
8. О.В. Вдовиченко, Ю.Н. Подрезов, М.В. Буланова, Ю.В. Фартушина, в сб.: Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины, Киев (2013), вып. 22, с. 81–86.
9. Ю.М. Подрезов, О.М. Иванова, М.В. Буланова, О.А. Щерецький, Металознавство та обробка металів № 1, 3 (2014).
10. P. Laheurte, A. Eberhardt, M.J. Philippe, Mater. Sci. Eng. **A396**, 223 (2005).



11. *Q. Tian, J. Wu*, Mater. Sci. Eng. **A325**, 249 (2002).
12. *Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, H. Hosoda*, Intermetallics **18**, 2275 (2010).
13. *Yinong Liu, Hong Xiang, J.* Alloys Compounds **270**, 154 (1998).
14. *H.Y. Yasuda, T. Nakajima, Y. Umakoshi*, Scripta Mater. **55**, 859 (2006).
15. *H.Y. Kim, H. Satoru, J.I. Kim, H. Hosoda, and S. Miyazaki*, Materials Transactions **45**, 2443 (2004).
16. *M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia*, Prog. Mater. Sci. **54**, 397 (2009).
17. *K. Otsuka, X. Ren*, Prog. Mater. Sci. **50**, 511 (2005).
18. *V.F. Moiseev, V.I. Trefilov*, Phys. Status. Solidi **18**, 881 (1966).

*Yu.N. Podrezov, O.M. Ivanova*

### PECULIARITIES OF THE MECHANICAL BEHAVIOR OF THE $Ti_3Sn$ MARTENSITIC ALLOY UNDER PRESSURE

The pseudoelastic behavior of the  $Ti_3Sn$  based alloy has been studied. The alloy shows extremely low apparent Young's modulus of about 3 GPa which increases with increasing of stress. The dependence was considered to be related to the exhaustion of the twins rearrangements. Fine twin's structure of about 10–20 nm was observed by TEM in the non-deformed material. The preliminary plastic deformation results in formation of the structure containing both single dislocations and twins.

**Keywords:** martensitic transformation, pseudoelasticity, titanium alloys, dynamic mechanical analysis, mechanical tests

**Fig. 1.** Scheme of the pseudoelastic region of the load curve [15]

**Fig. 2.** Fragment of the load diagram of the non-stoichiometric intermetallic alloy of  $Ti_{75.5}Sn_{24}$

**Fig. 3.** Results of cyclic compression tests of  $Ti_{75.5}Sn_{24.5}$

**Fig. 4.** Pseudoelastic region of the load curves of fine  $Ti_{75.5}Sn_{24}$  compressed up to different degrees of plastic strain, %: 1 – 0.2, 2 – 1, 3 – 4

**Fig. 5.** Bright-field image of twins in the non-stoichiometric intermetallic  $Ti_{75.5}Sn_{24}$  (*a*) and the related electron diffraction pattern (*b*)

**Fig. 6.** Microstructure of the non-stoichiometric intermetallic  $Ti_3Sn$  compressed by 4.3%: *a* – bright field, *b* – dark field [2]