

Аналіз кристалоструктурних перебудов інтерметаліду Ti_3Sn

О. М. Іванова, М. В. Буланова, М. В. Карпець,
Ю. М. Подрезов, Ю. В. Фартушна

*Досліджено фазове перетворення в інтерметаліді $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ методами високотемпературної рентгенографії (шляхом нагрівання зразка *in situ*) та трансмісійної електронної мікроскопії. Згідно з результатами досліджень, при кімнатній температурі стабільною є орторомбічна фаза, яка при нагріванні перетворюється в фазу з гексагональною структурою $D0_{19}$. Це перетворення зворотнє. Структура орторомбічної фази може бути описана як викривлена гексагональна щільнозапакована структура. Згідно із спостереженнями методом ТЕМ, інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має типову для мартенситу двійникову мікроструктуру. Досліджуваний матеріал містить велику кількість двійників, які мають однакову кристалографічну орієнтацію в межах одного зерна.*

Ключові слова: інтерметалід, мартенситне перетворення, структура $D0_{19}$, рентгеноструктурний аналіз.

Інтерметалід Ti_3Sn має гексагональну структуру $D0_{19}$ (просторова група симетрії № 194, прототип — Ni_3Sn) і належить до класу інтерметалідів, які використовуються як високотемпературні конструкційні матеріали. Цей клас матеріалів складають інтерметаліди зі структурами $D0_{19}$ і $L1_0$, для яких характерна незвична температурна залежність механічних властивостей — зростання границі плинності із температурою, що зумовлює високу жароміцність та опір повзучості цих матеріалів. Це повною мірою стосується інтерметалідів на основі титану зі структурою $D0_{19}$: Ti_3Al [1—4], Ti_3Sn [5, 6] та Ti_3Ga . Дослідження, проведені в роботах [5, 6], показали, що Ti_3Sn має властивості, аналогічні до добре вивченого Ti_3Al : високе значення та слабку температурну залежність міцності. Ці матеріали володіють малою пластичністю при кімнатній температурі. Для них характерна велика анізотропія механічних властивостей, наприклад сильна чутливість границі плинності до орієнтації монокристалу. Так, для орієнтації (110)[110] границя плинності за кімнатної температури складає 200 МПа і зменшується з ростом температури випробувань, а для орієнтації (111)[116] — 1200 МПа і збільшується зі зростанням температури. Для полікристалічних зразків границя плинності знаходиться в межах 400—600 МПа і знижується з підвищенням температури [6]. Низька пластичність Ti_3Al і Ti_3Sn за кімнатних температур є наслідком малої кількості систем ковзання [3, 4, 6] та різкої залежності механічних властивостей від кристалографічної орієнтації. Механізм деформації монокристалів, за результатами роботи [6], — виключно дислокаційний.

В роботах [6—10] повідомлено про незвичну механічну поведінку сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn нестехіометричного складу. Ці сплави мають надзвичайно низькі модуль Юнга і границю плинності та

© О. М. Іванова, М. В. Буланова, М. В. Карпець, Ю. М. Подрезов,
Ю. В. Фартушна, 2012

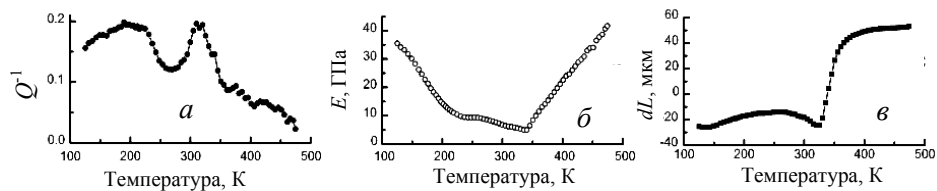


Рис. 1. Температурні залежності демпфуючої здатності (а), модуля Юнга (б) і термічного розширення (в) інтерметаліду Ti_3Sn [12].

підвищену пластичність. В роботі [9] детально досліджено бінарні сплави з різним вмістом олова в діапазоні 22,5—25% (ат.), який відповідає області гомогенності при температурі 1600 °С. Показано, що інтерметалід складу $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має суттєво вищу пластичність при згині (15%) і найнижчі границю плинності та модуль Юнга серед цієї групи матеріалів. В роботах [11, 12] на підставі детального дослідження динамічної механічної поведінки в широкому діапазоні частот встановлено існування низькотемпературного фазового перетворення в Ti_3Sn . Температурні залежності демпфуючої здатності Q^{-1} , модуля Юнга та коефіцієнта термічного розширення (рис. 1) свідчать про протікання фазового перетворення 1-го роду при температурі близько 350 К. Згідно з роботами [7, 8], нестехіометричний $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має дуже низькі модуль Юнга та границю плинності (7 ГПа та 87,4 МПа відповідно) при випробуванні на стиснення, здатність відновлювати форму та, за результатами ТЕМ, типову для мартенсита двійникову мікроструктуру.

З огляду на зазначені властивості та низьку температуру перетворення, в роботі [7] зроблено висновок, що це перетворення мартенситне. В роботі [12] повідомлено, що рентгенограма литого Ti_3Sn має деякі відмінності від картини дифракції гексагонального $D0_{19} Ti_3Sn$: два додаткових піка свідчать про деяку зміну кристалічної ґратки у порівнянні із гексагональним Ti_3Sn , однак кристалічна структура не була встановлена.

Мета даної роботи — встановити кристалічну структуру інтерметаліду та її поведінку в залежності від температури. Об'єктом досліджень обраний інтерметалід складу $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$, який демонструє найбільш низький модуль Юнга [7] та має двійникову мікроструктуру за кімнатної температури [8].

Зразок одержували методом електродугової плавки з використанням вольфрамового електроду на мідному охолоджуваному водою поді в атмосфері аргону, яка очищувалась додатково розплавленим титановим геттером. Для отримання гомогенного за складом зразка його тричі перевертали та переплавляли. Рентгеноструктурні дослідження проводили на литому зразку $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ в інтервалі температур від кімнатної до 200 °С (нагрівання *in situ*) та на деформованому зразку при кімнатній температурі. Дифрактометричні дослідження виконували на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з фокусуною геометрією Бреґга—Брентано в монохроматичному CuK_{α} -випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту (площина 002), встановлений на дифрагованому пучку. Високотемпературні рентгенографічні *in situ* дослідження здійснювали в атмосфері гелію із застосуванням приставки УВД-2000. Зразки виготовляли у вигляді плоскопаралельних пластин.

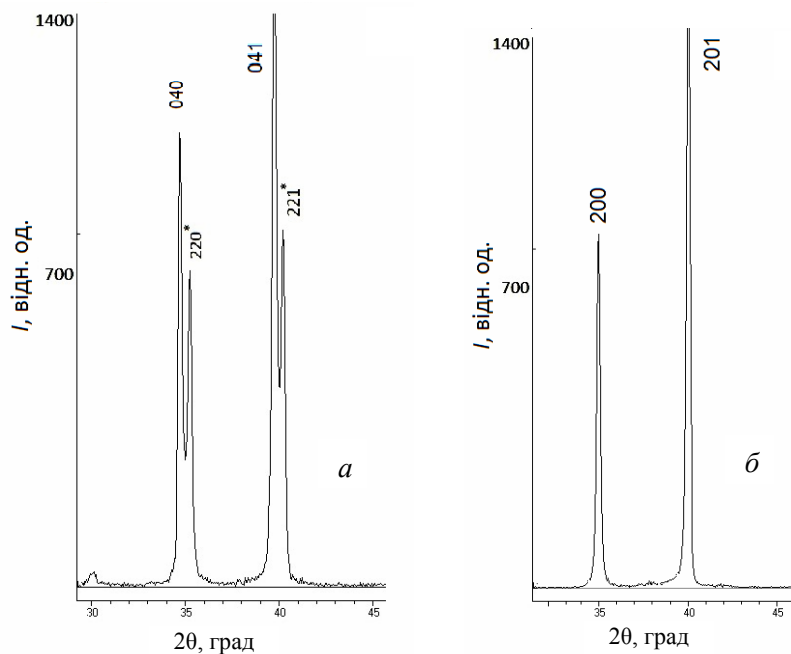


Рис. 2. Фрагменти рентенограм литого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ при кімнатній температурі (а) та при $200\text{ }^{\circ}C$ (б).

Поверхню, яка підлягала вивченню, шліфували та травили з використанням травника складу $HF-HNO_3-CH_3COOH$ у співвідношенні 2 : 5 : 5. Інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ досліджували у литому та деформованому (30%) станах. Повнопрофільний аналіз дифрактограм проводили за допомогою програмного пакета PowderCell 2.4. Дослідження методом ТЕМ виконували на електронному мікроскопі JEM 100 CX. Зразки готували методом електрополірування з використанням електроліту складу $HClO_4$ (40 мл), $C_4H_{11}OH$ (240 мл), CH_3OH (400 мл). Електроннограми аналізували за допомогою програмного пакету Electron Diffraction 3.8.

Згідно з атестацією методом СЕМ, інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ є однофазним [7]. Рентгенограма інтерметаліду $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ подібна рентгенограмі гексагонального DO_{19} Ti_3Sn , проте містить декілька додаткових піків, раніше відмічених у роботі [12]. 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. 2, а). Ці піки свідчать про зміну кристалічної структури матеріалу в порівнянні з гексагональним Ti_3Sn . При температурі $200\text{ }^{\circ}C$ додаткові рефлекси на кутах $35,5^{\circ}$ і $40,5^{\circ}$ зникають (рис. 2, б). Рентгенограма при температурі $200\text{ }^{\circ}C$ відповідає структурі гексагональної фази DO_{19} . Після охолодження зразка $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ до кімнатної температури додаткові рефлекси на кутах $35,5^{\circ}$ і $40,5^{\circ}$ з'являються знову, а при повторному нагріванні знову зникають, що вказує на зворотність перетворення.

Рентгенограма зразка $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$, деформованого на 30%, зображена на рис. 3, а. На ній, окрім рефлексів ґратки гексагонального Ti_3Sn , з'являються піки при $30,5^{\circ}$, $35,5^{\circ}$ та $40,5^{\circ}$, а також додаткові рефлекси на великих кутах. Дифракційні піки більш широкі в порівнянні з недеформованим зразком завдяки збільшенню внутрішніх напружень при деформації.

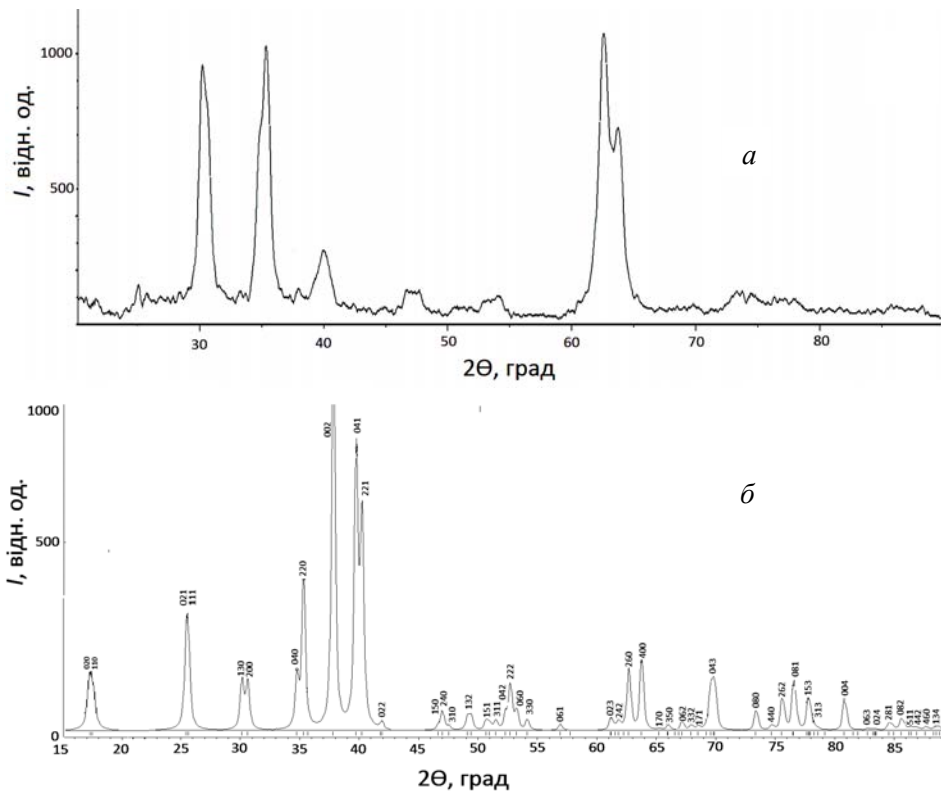


Рис. 3. Рентгенограма інтерметаліду Ti_{75,5}Sn_{24,5}, деформованого на 30%, (а) та теоретична рентгенограма орторомбічної структури (б).

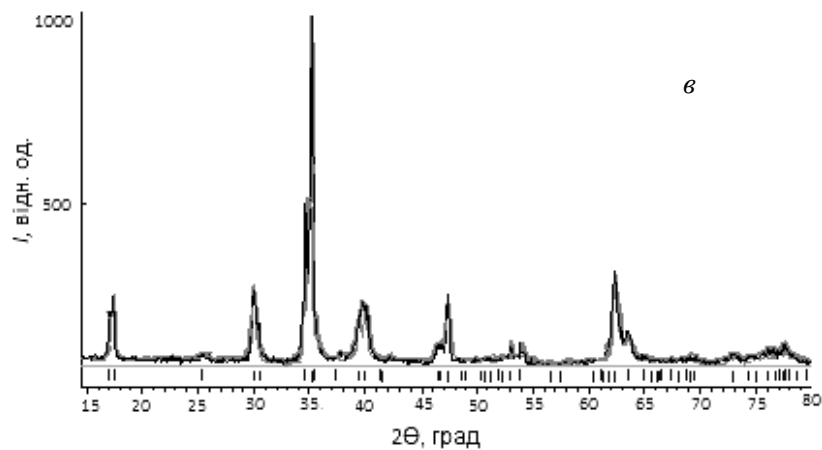


Рис. 4. Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми литого Ti_{75,5}Sn_{24,5}.

Рентгенограма деформованого зразка була індексована як орторомбічна фаза (Cmcm, група симетрії № 63, прототип — NaHg) з параметрами $a = 0,5856 \pm 0,0001$ нм, $b = 1,0364 \pm 0,0001$ нм, $c = 0,4813 \pm 0,0003$ нм, співвідношення $c/a = 0,81$, густина — $5,967$ г/см³. Цій орторомбічній фазі належать рефлекси на кутах $35,5$ і $40,5^\circ$ в литому зразку Ti_{75,5}Sn_{24,5} (рис. 4).

Структурна перебудова підгрупа → група P6₃/mmc → Cmcm була змодельована за допомогою Bilbao Crystallographic Server [13]. Елементарна комірка орторомбічної фази містить 16 атомів. Чотири атоми

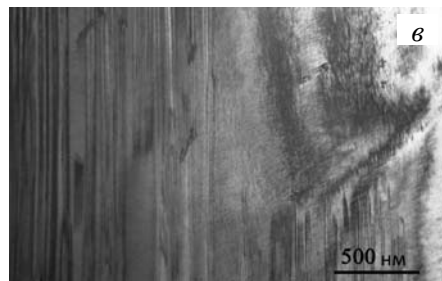
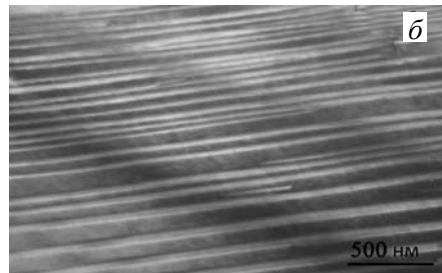
олова займають 4с позиції: $(0, y, \frac{1}{4})$, $(0, -y, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ із симетрією позиції $m\bar{2}m$. Чотири атоми титану займають аналогічну 4с позицію і вісім атомів титану займають 8g позицію: $(x, y, \frac{1}{4})$, $(-x, -y, \frac{3}{4})$, $(-x, y, \frac{1}{4})$, $(x, -y, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$, $(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{4})$, $(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4})$ із симетрією m .

Орторомбічну фазу можна описати як дилатовану гексагональну щільнозапаковану гратку. Виконується орієнтаційне співвідношення $(110)_{\text{орт}} \parallel (10\bar{1}0)_{\text{гекс}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{орт}} \parallel \langle 0001 \rangle_{\text{гекс}}$. Параметри елементарної гратки змінюються таким чином: $a_{\text{орт}} \approx a_{\text{гекс}}$, $b_{\text{орт}} \approx \sqrt{3}a_{\text{гекс}}$, $c_{\text{орт}} \approx c_{\text{гекс}}$. Розраховані параметри дещо відрізняються від цього співвідношення і відповідають стисненню гратки на 2% вздовж осі a та розтягу на 1% вздовж осі c .

Таким чином, при нагріванні інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ від кімнатної температури до 200°C відбувається перетворення підгрупа \rightarrow група з орторомбічної структури Cmcm в гексагональну $\text{P6}_3/\text{mmc}$; це перетворення зворотнє. Встановлена елементарна комірка орторомбічної фази відповідає структурі О-фази в системах $\text{Ti}_3\text{Al}-\text{Nb}$ ($a = 0,608$ нм, $b = 0,962$ нм, $c = 0,466$ нм, густина — $5,21$ г/см³ [14]), $\text{Ti}_3\text{Al}-\text{Ta}$ ($a = 0,607$ нм, $b = 0,906$ нм, $c = 0,466$ нм [15]). О-фаза в системі $\text{Ti}_3\text{Al}-\text{Nb}$ формується дифузійно-зсувним способом з кубічної $(\text{Im}-3\text{m})$ β -фази або гексагональної D0_{19} ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) в залежності від хімічного складу [16]. Орторомбічний α'' -мартенсит (Cmcm) утворюється в титанових сплавах ($\text{Ti}-\text{Nb}$, $\text{Ti}-\text{Mo}$, $\text{Ti}-\text{V}$ [17]). В системі $\text{Ti}-\text{Nb}$ α'' -мартенсит має параметри $a = 0,29800$ нм, $b = 0,50761$ нм, $c = 0,46949$ нм і утворюється паралельно з гексагональним α'' -мартенситом ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) з кубічної $(\text{Im}-3\text{m})$ фази [18].

Згідно з результатами трансмісійної електронної мікроскопії, литий зразок інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ містить велику кількість двійників (рис. 5). Двійники мають однакову кристалічну орієнтацію в межах одного зерна і паралельні один до одного. На світлопольному зображенні видно характерний твидовий контраст і велику кількість дефектів пакування (рис. 5, *a*), що свідчить про нестабільність кристалічної гратки. На картині дифракції пониження симетрії виявляється в появі додаткових рефлексів, а зміна положень атомів — у перерозподілі інтенсивностей. Ці відмінності добре помітні на рентгенограмі, але їх складно зафіксувати

Рис. 5. Структура (ТЕМ) литого інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ (світлопольні зображення).



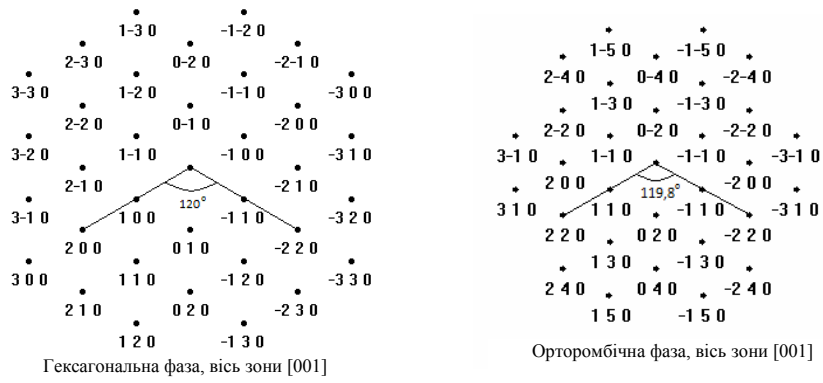


Рис. 6. Розраховані електроннограми гексагональної та орторомбичної фаз литого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$.

на картині дифракції електронів, яка відображає лише найбільш інтенсивні рефлекси.

Кути та відстані між атомними площинами орторомбичної та гексагональної структур близькі за значеннями, тому електроннограми обох структур практично однакові та відрізняються лише індексуванням. На рис. 6 показано теоретичні електроннограми обох структур в осі зони (001). Для розрахунку використано дані, обчислені з рентгенограми: $a = 0,58561$ нм, $b = 1,0364$ нм, $c = 0,4813$ нм — для орторомбичної фази, $a = 0,59673$ нм, $c = 0,4764$ нм — для гексагональної.

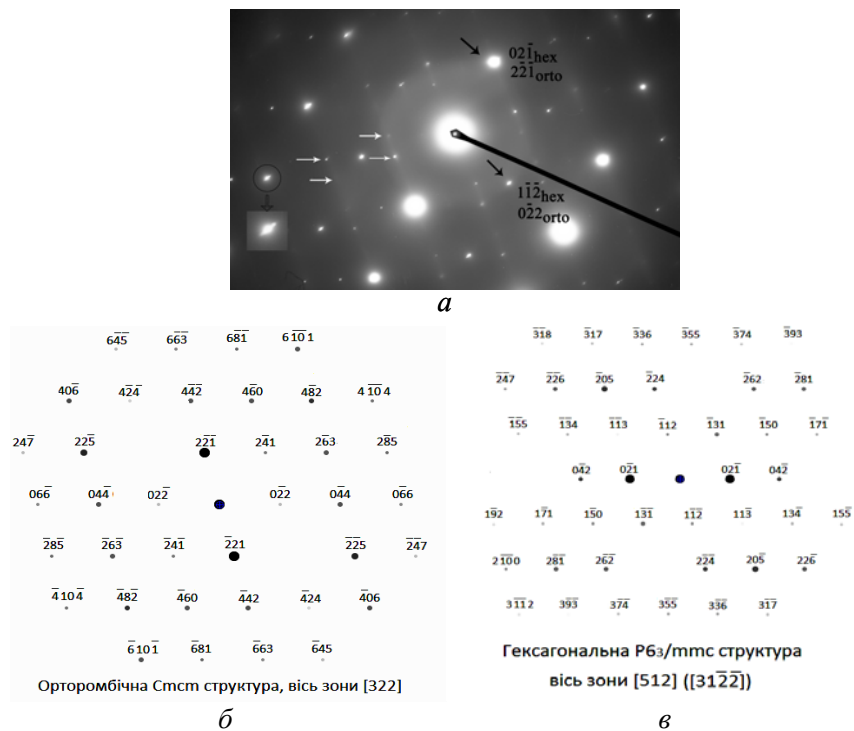


Рис. 7. Дифрактограма $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$, яка відповідає зображенню на рис. 5, в (білими стрілочками позначено рефлекси подвійної дифракції) (а), розраховані електроннограми орторомбичної (вісь зони [322]) (б) і гексагональної структур (вісь зони [512] або [3122]) (в).

Різниця між структурами найбільш помітна вздовж напрямку (001), але електроннограми відрізняються лише кутом між рефlekсами: для гексагональної фази він складає 120° , для орторомбічної — $119^\circ 8'$. Таку різницю неможливо помітити методом дифракції електронів. Електроннограма двійникової області, наведена на рис. 7, а, може бути описана гексагональною структурою в осі зони [322] чи орторомбічною в осі зони [512] (або $[3\bar{1}2\bar{2}]$), які пов'язані між собою наведеним раніше орієнтаційним співвідношенням.

Таким чином, проведені дослідження показали, що за кімнатної температури литий інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має орторомбічну структуру $Cmcm$, прототип — $NaHg$ з параметрами $a = 0,5856 \pm 0,0001$ нм, $b = 1,0364 \pm 0,0001$ нм, $c = 0,4813 \pm 0,0003$ нм, яка при нагріванні до $200^\circ C$ перетворюється в гексагональну $D0_{19}$ ($P6_3/mmc$) фазу з параметрами $a = 0,5967$ нм, $c = 0,4764$ нм, це перетворення зворотне. Орторомбічну фазу можна описати як викривлену гексагональну щільнозапаковану ґратку. Виконується орієнтаційне співвідношення $(110)_{орт} \parallel (10\bar{1}0)_{гекс}$, $\langle 001 \rangle_{орт} \parallel \langle 0001 \rangle_{гекс}$. Параметри елементарної комірки змінюються таким чином: $a_{орт} \approx a_{гекс}$, $b_{орт} \approx \sqrt{3}a_{гекс}$, $c_{орт} \approx c_{гекс}$. Згідно з результатами трансмісійної електронної мікроскопії, матеріал містить велику кількість двійників. Мікроструктура литого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ і кристалографія структурної перебудови типові для мартенситного перетворення.

1. *Umakoshi Y., Nakano T., Ogawa B.* Orientation dependence of fracture behavior of Ti_3Al single crystals with $D0_{19}$ structure // Scripta Mater. — 1996. — **34**, No. 7. — P. 1161—1169.
2. *Yakovenkova L., Malinov S., Novoselova T., Karkina L.* Fracture behaviour of Ti_3Al single crystals for the basal slip orientation // Intermetallics. — 2004. — **12**. — P. 599—605.
3. *Hagihara K., Nakano T., Umakoshi Y.* Plastic deformation behavior of oriented Ni_3Sn crystals with $D0_{19}$ structure // Scripta Mater. — 2003. — **48**. — P. 577—581.
4. *Minonishi Y.* Dissociation of 13 $[1126] \{1121\}$ superdislocations in Ti_3Al single crystals deformed at high temperatures // Mater. Sci. Eng. A. — 1995. — **192—193**, Part 2. — P. 830—836.
5. *Корнилов И. И., Нартова Т. Т.* Жаропрочность сплавов системы титан—олово // Изв. АН СССР. Металлургия и топливо. — 1960. — № 5. — С. 133—136.
6. *Hashimoto T., Nakamura M., Takeuchi S.* Plastic deformation of Ti_3Sn // Mater. Trans., JIM. — 1990. — **31**, No. 3. — P. 195—199.
7. *Буланова М. В., Подрезов Ю. Н., Фартушина Ю. В. и др.* Механическое поведение интерметаллида Ti_3Sn с разным содержанием олова // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2010. — Вып. 17. — С. 108—117.
8. *Окунь И. Ю., Котко А. В., Фирстов С. А. и др.* Аномальная пластичность в интерметаллиде Ti_3Sn // Там же. — 2007. — Вып. 14. — С. 12—20.
9. *Буланова М. В., Подрезов Ю. Н., Фартушина Ю. В., Рафал А. Н.* Фазовый состав, структура и механические свойства богатых титаном сплавов системы $Ti—Dy—Sn$ // Доп. НАН України. — 2007. — № 6. — С. 95—104.
10. *Вдовиченко А. В., Буланова М. В., Фартушина Ю. В., Щерецкий А. А.* Высокодемпфирующее интерметаллическое соединение Ti_3Sn // Там же. — 2010. — № 8. — С. 100—105.
11. *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.

12. *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.
13. <http://www.crvst.ehu.es>
14. *Sadi F. A., Servant C., Cizeron G.* Phase transformations in $Ti-29, 7Al-21, 8Nb$ and $Ti-23, 4Al-31, 7Nb$ (at. %) alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2001. — **311**. — P. 185—199.
15. *Witusiewicz V. T. et al.* Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary $Al-Ta-Ti$ system // *Intermetallics.* — 2011. — **19**. — P. 234—259.
16. *Sadi F. A., Servant C.* On the $B2-O$ phase transformation in $Ti-Al-Nb$ alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2003. — **346**. — P. 19—28.
17. *Гриднев В. Н., Ивасишин О. М., Ошкадеров С. П.* Физические основы скоростного термоупрочнения титановых сплавов. — К.: Наук. думка, 1986. — 106 с.
18. *Banumathy S., Mandal R. K., Singh A. K.* Structure of orthorhombic martensitic phase in binary $Ti-Nb$ alloys // *J. Appl. Ph.* — 2009. — **106**. — P. 093518.

Анализ кристаллоструктурной перестройки интерметаллида Ti_3Sn

О. И. Иванова, М. В. Буланова, М. В. Карпец, Ю. Н. Подрезов,
Ю. В. Фартушная

*Фазовое превращение в интерметаллиде состава $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ изучено методами высокотемпературной рентгенографии (путем нагрева образца *in situ*) и трансмиссионной электронной микроскопии. Исследование показало, что при комнатной температуре стабильна орторомбическая фаза, которая при нагревании превращается в фазу с гексагональной структурой DO_{19} . Это превращение обратимо. Структура орторомбической фазы может быть описана как искривленная ГПУ структура. По данным ТЭМ исследования, интерметаллид состава $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ имеет типичную для мартенсита двойниковую микроструктуру. Исследованный материал содержит большое количество двойников, которые имеют одинаковую кристаллографическую ориентацию в пределах одного зерна.*

Ключевые слова: интерметаллид, мартенситное превращение, структура DO_{19} , рентгеноструктурный анализ.

Analysis of crystal structure changes into intermetallic compound Ti_3Sn

O. I. Ivanova, M. V. Bulanova, M. V. Karpets, Yu. M. Podrezov,
Yu. V. Fartushna

*Phase transformation of non-stoichiometric intermetallic compound $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ were studied using High-temperature X-Ray diffraction with heating *in situ* and TEM techniques. It is shown that this compound is stable orthorhombic phase at room temperature and transforms to the phase with hexagonal structure DO_{19} during heating, this transformation is reversible. Crystal structure of orthorhombic phase can be described as distorted hcp structure. TEM observation shown typical for martensite twinned microstructure at room temperature. Studied material contains twins which have similar crystal orientation inside one grain.*

Keywords: intermetallic compound, martensitic transformation, DO_{19} superstructure, X-Ray diffraction.

