

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА**

ІВАНОВА ОЛЬГА МИХАЙЛІВНА

УДК 669.01:669.296.017.12

**МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ В НЕСТЕХІОМЕТРИЧНОМУ
ІНТЕРМЕТАЛІДІ $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ ТА ЙОГО ВПЛИВ НА МЕХАНІЧНУ
ПОВЕДІНКУ**

Спеціальність: 01.04.07 – фізика твердого тіла

**Автореферат на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук**

Київ – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук
ПОДРЕЗОВ ЮРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
НАН України, завідувач відділом.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук
ГЛАВАЦЬКА НАДІЯ ІВАНІВНА,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН
України, провідний науковий співробітник.

кандидат фізико-математичних наук
ЧОРНОБУК СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра
фізики металів, асистент.

Захист відбудеться « 28 » жовтня 2015 р. о 14⁰⁰ год на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розіслано «_» _____ 2015 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01
кандидат технічних наук
старший науковий співробітник

Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Матеріали, які зазнають термопружного мартенситного перетворення, використовуються в багатьох галузях техніки в якості функціональних матеріалів завдяки механічним ефектам, які супроводжують мартенситне перетворення. Широке застосування в машинобудівній, аеротехнічній та медичній галузях такі матеріали знаходять внаслідок властивого для них ефекту пам'яті форми.

Ефект супереластичності, що зумовлений розвитком мартенситного перетворення при навантаженні, спричиняє низький модуль пружності. В мартенситній фазі та під час мартенситного перетворення матеріали з ефектом пам'яті форми мають високу демпфуючу здатність. Механічна поведінку цих матеріалів в пружній області деформації часто подібна до механічного відклику кісток. Тому сплави з мартенситним перетворенням використовуються для виробництва протезів в ортопедії та ортодонтії. Найбільш широко досліджуваними і використовуваними в медичній галузі матеріалами є сплави на основі NiTi. Втім, ці сплави мають суттєвий недолік – токсичність, зумовлена вмістом нікелю. Тому актуальним є пошук і дослідження нових матеріалів з мартенситним перетворенням, які мали б необхідну біосумісність та механічні властивості при кімнатній температурі. У попередніх дослідженнях було встановлено, що матеріали системи Ti-Sn мають високу біосумісність, а в роботах Ю. М. Подрезова, М. В. Буланової та О. В. Вдовіченка показано, що інтерметалід Ti_3Sn має низький модуль пружності (7 ГПа), близький до модуля пружності кісток, (12 ГПа) при кімнатній температурі.

Найбільш перспективними в якості високодемпфуючих систем вважаються сплави на основі Cu-Al, які демонструють демпфуючу здатність до 20%, що є на порядок вище ніж демпфуюча здатність алюмінію чи сталі. Попередні дослідження інтерметаліду Ti_3Sn методом динамічного механічного аналізу, проведені Фляйшером Р. Л. та Вдовиченко О. В., показали, що демпфуюча здатність цього матеріалу є порівняною з високодемпфуючими сплавами з ефектом пам'яті форми.

Останніми роками з'явилися роботи, присвячені дослідженню евтектичних матеріалів на базі систем Ti-Sn-Si, Ti-Sn-Fe та Ti-Sn-Ni, які містять фазу Ti_3Sn . Ці матеріали поєднують високу міцність з низьким модулем пружності або прийнятною пластичністю чи демпфуючою здатністю. Такі властивості зумовлені вмістом фази Ti_3Sn , яка має низький модуль пружності та високу демпфуючу здатність при кімнатній температурі.

Ці особливості механічної поведінки інтерметаліду зумовлені мартенситним перетворенням, яке протікає трохи вище кімнатної температури. Актуальним є дослідження мартенситного перетворення в Ti_3Sn , оскільки це дозволить виявити фізичну природу механічної поведінки цього матеріалу.

Це визначило **мету роботи**: вивчення кристалографічних перебудов, пов'язаних з мартенситним перетворенням в нестехіометричному інтерметаліді $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, який має кристалічну ґратку подібну до Ti_3Sn , механічних властивостей та механізмів руйнування нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, обумовлених мартенситним перетворенням.

У відповідності до мети роботи у дисертації були поставлені та вирішені наступні задачі:

- визначення кристалічної структури низькотемпературної фази нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ та співвідношення між ґратками мартенситу та аустеніту;
- дослідження комплексу механічних властивостей, пов'язаних із мартенситним перетворенням;
- дослідження впливу легуючих домішок на властивості інтерметаліду.

Об'єкт дослідження – перебудови кристалічної структури під час мартенситного перетворення, механічна поведінка та руйнування матеріалу.

Предмет дослідження – нестехіометричний інтерметалід складу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$.

Методи досліджень. Аналіз кристалографічних перебудов проводився на основі результатів рентгеноструктурного аналізу та трансмісійної електронної мікроскопії (в режимі дифракції електронів). Спостереження мартенситної мікроструктури та мікроструктури деформованого матеріалу проводились за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії, скануючої електронної мікроскопії та оптичної мікроскопії. Механічну поведінку досліджували за допомогою випробувань на стиснення з використанням тензорезистора та з використанням ідентування мікротвердості за Вікерсом. Характер розповсюдження тріщини досліджували при руйнуванні зразків методом триточкового вигину з одночасною візуалізацією структурних перетворень при деформації і розповсюдженні тріщини методом оптичної мікроскопії та методом скануючої електронної мікроскопії поверхні деформованого на стиснення матеріалу. Температури мартенситного перетворення, величина температурного гістерезису, температурні залежності модуля пружності та демпфуючої здатності досліджували методом динамічного механічного аналізу.

Наукова новизна роботи.

Визначено кристалічну структуру мартенситної фази нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. Вперше визначено групу симетрії і елементарну комірку орторомбічної фази $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ та орієнтаційні співвідношення між фазами мартенситу і аустеніту. Визначено площину двійникування мартенситної фази та проаналізовано деформацію Бейна під час цього перетворення.

Вперше виявлено псевдоеластичну поведінку нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ при циклічному навантаженні-розвантаженні при

випробуваннях на стиснення та визначено величину відновлюваної деформації для матеріалу з дрібним регулярним зерном. Псевдоеластична поведінка матеріалу відбувається нижче температури мартенситного перетворення і зумовлена оборотною переорієнтацією двійників при докладанні напруження. Вивчено процес руйнування цього матеріалу.

Досліджено вплив легуючих елементів цирконію та алюмінію на температуру мартенситного перетворення, величину температурного гістерезису, модуль пружності та демпфуючу здатність методом динамічного механічного аналізу.

В роботі вперше спостерігалось мартенситне перетворення із гексагональної в орторомбічну фазу, що відкриває можливість пошуку та проектування нового класу матеріалів із структурою DO_{19} та кращими механічними властивостями при кімнатній температурі.

Практичне значення та реалізація отриманих результатів.

Визначений для нестехіометричного інтерметаліду $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ низький модуль пружності (близько 10 ГПа) при кімнатній температурі в поєднанні з його гарною біосумісністю, яка раніше була показана в літературі, вказує на можливість застосування $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ в біомедичній галузі в якості матеріалу для ортопедичних протезів.

Дослідження методом динамічного механічного аналізу виявило високу демпфуючу здатність матеріалу при низьких частотах, яка порівняна з властивостями високодемпфуючих сплавів з ефектом пам'яті форми, таких як сплави на основі Cu-Al та Ti-Ni. Такі властивості обумовлюють можливість застосування матеріалів на основі Ti_3Sn в якості високодемпфуючої системи.

Встановлений в роботі вплив розміру зерна та легуючих елементів Zr та Al на модуль пружності, міцність, деформацію до руйнування та демпфуючу здатність вказує на можливість регулювання механічних, фізичних та відповідних службових характеристик.

Особистий внесок здобувача. Автор роботи приймала безпосередню участь у розробці підходів і методів розв'язання поставленої задачі, обробці отриманих результатів і їх обговоренні, у написанні наукових статей і підготовці доповідей на конференціях. Здобувачем проведено дослідження структури матеріалу методом трансмісійної електронної мікроскопії, аналіз кристалографічних перебудов на основі результатів рентгеноструктурного аналізу та мікродифракції, вивчення мікроструктури методом оптичної мікроскопії та комплекс механічних випробувань матеріалу. При проведенні досліджень, результати яких опубліковані у співавторстві, автор проводив експерименти або приймав участь у їх підготовці, а також в аналізі і узагальненні отриманих результатів. Обґрунтування теми роботи, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків проводились спільно з науковим керівником д. ф.-м. н. Подрезовим Ю.М.

Рентгеноструктурний аналіз з нагрівом *in situ* виконувався спільно з д. ф.-м. н. Карпцем М. В., дослідження динамічного модуля пружності проводилось спільно з д.т.н. Щерецьким О.І., випробування на триточковий вигин з одночасною візуалізацією деформаційних процесів і розповсюдження тріщини виконувалось спільно з н.с. Євич Я.І., фактографічні дослідження проводились спільно з к. ф.-м. н. Ковалем О. Ю.

Автор висловлює подяку Котко А.В., Даниленку М. І., Горній І. Д., Вербилу Д.Г., Мінакову М.В., Вдовиченку О.В., Фартушній Ю. В., які приймали активну участь у обговоренні отриманих дисертантом результатів та всіляко допомагали при підготовці роботи.

Публікації на тему дисертації. Матеріали дисертації викладені в 16 наукових публікаціях, з них 8 статей у фахових виданнях та 8 тез конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, п'яти глав, висновків та переліку посилань. Повний об'єм 142 сторінок, 54 рисунка, 12 таблиць, перелік використаних джерел складає 127 посилань.

Апробація результатів роботи. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідались на таких наукових конференціях: II конференція молодих вчених «Реальність та перспективи матеріалознавства», (Україна, Переяслав-Хмельницький, 21-25 червня 2011р.); International conference “The 2012 WPI-AIMR Annual Workshop” (Japan , Sendai, 20-23 February 2012); Конференція «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра», (Україна, Київ, 27-30 листопада 2012 р.), Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», (Україна, Київ, Інженерно-фізичний факультет НТУУ «КПІ», 20-21 грудня 2012); Конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування» (Україна, Луцьк, 3-7 червня 2013р.); International conference on Shape Memory and Superelastic Technologies (Czech Republic, Prague, 20-24 May 2013); International conference “Functional Materials” (Ukraine, Crimea, Partenit, 29 September — 5 October 2013); International conference “AnalytiX 2014” (China, Dalian, April 25-28 2014).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі фазових перетворень Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича в рамках держбюджетних науково-дослідницьких робіт: “Дослідження закономірностей деформації та руйнування титанових сплавів, схильних до мартенситних перетворень”, № ДР 0111U002405; “Зміцнення сплавів титану інтерметалідами типу Ti3X та TiX, додатково легованими з метою їх пластифікації”, № ДР 0107U002708.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розглянуто основні відомості про властивості інтерметаліду Ti_3Sn та висвітлено результати робіт, які засвідчують про перебіг фазового перетворення в цьому матеріалі. Визначені мета та задачі роботи. Сформульована новизна та практична цінність.

У першому розділі дисертації наведено огляд наукових праць, які стосуються теми дисертації. Стисло описана феноменологічна кристалографічна модель мартенситного перетворення та ефекти пам'яті форми і супереластичності, які супроводжують мартенситне перетворення. Здійснено аналіз літературних джерел, присвячених дослідженню кристалічної структури та властивостей інтерметаліду Ti_3Sn . Розглянуто роботи, присвячені дослідженню механічних властивостей та мікроструктурних спостережень, які засвідчують перебіг фазового перетворення в Ti_3Sn .

За результатами літературного огляду визначається мета роботи: визначення кристалографічних перебудов, пов'язаних з перетворенням в нестехіометричному інтерметаліді $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, механічних властивостей та механізмів руйнування цього матеріалу.

В другому розділі описані методики виготовлення та дослідження матеріалу.

Зразки виплавляли методом електродугової плавки з використанням вольфрамового електроду на мідному охолоджуваному водою поді в атмосфері аргону, яку очищували додатково розплавленим титановим гетером. Дифрактометричні дослідження здійснювали на дифрактометрі ДРОН-УМ1 з фокусуючою геометрією Бреґґа-Брентано в монохроматичному CuK_α випромінюванні. Високотемпературні рентгенографічні *in situ* дослідження виконували в атмосфері гелію з використанням приставки УВД-2000. Дослідження методом ТЕМ виконували на електронному мікроскопі JEM 100 CX. Електроннограмми аналізували за допомогою програмного пакету Electron Diffraction 3.8. Металографічні спостереження полірованої та травленої поверхні зразків проводили на оптичному мікроскопі Olympus BX60M.

Випробування на стиснення проводили на машині CERAMTEST та Shimadzu AG-X (50kN) зі швидкістю навантаження $3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Пружню деформацію вимірювали за допомогою тензорезисторів Куова прикріплених на бокову поверхню зразка. Циліндричні зразки з 3 мм в діаметрі та 6 мм довжиною і прямокутні 3x3x5 мм використовувались для випробування на стиснення. Визначення мікротвердості проводилось на машині Micromet 5104 з Buehler обладнаної ідентором Вікерса. Навантаження 0.5кг здійснювалось протягом 10 секунд.

Механічні випробування на стиснення проводили на машині CERAMTEST. Випробування зразків з надрізом на триточковий згин виконували на спеціальній

машині, додатково обладнаній оптичним мікроскопом. Розповсюдження тріщини спостерігали за допомогою мікроскопу ЛОМО МЕТАМ Р-1 з монохроматичним освітленням. Триточковий згин зразків здійснювали за допомогою навантажуючого пристрою з електричним приводом і спеціальним реверсивним пристроєм. Поверхні руйнування зразків були досліджені методом СЕМ на приладі Superprobe 733, JEOL. Температурна залежність модуля пружності (E) та демпфуючої здатності ($\tan \phi$) досліджуваних матеріалів вивчалась методом динамічного механічного аналізу за допомогою ДМА 242 аналізатора (Netzsch GmbH). Прямокутні зразки розміром 3х3х30 мм піддавалися динамічному навантаженню за схемою 3-х точкового вигину з частотою 1 Гц. При цьому здійснювались циклічні нагрівання та охолодження зразків від 150К до 650К зі швидкістю 3 К./хв.

Третій розділ присвячений дослідженню структурних перебудов нестехіометричного інтерметаліду $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ під час мартенситного перетворення. Рентгеноструктурні дослідження з нагрівом *in situ* показали, що при нагріванні від кімнатної температури до 200°C досліджуваний матеріал зазнає оборотнього група-субгрупа перетворення із орторомбічної *Smct* (просторова група симетрії №63) в гексагональну *P6₃/mmc* (просторова група симетрії №194) фазу.

На рис. 1 зображено рентгенограми литого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ спочатку при кімнатній температурі (Рис. 1а), при 473К (Рис. 1б) та після охолодження до кімнатної температури після нагріву до 473К (Рис. 1в). Рентгенограми, отримані при кімнатній температурі (до та після нагріву, Рис.1а та Рис.1б) містять кілька рефлексів (позначених стрілками), які не можуть бути пояснені *P6₃/mmc* гексагональною фазою і не належать до жодної з інших фаз системи Ti-Sn. При нагріванні до 473 К дифракційна картина змінюється, Рис. 1б. Подвійні рефлекси при 34.67° та 35.25°, 39.76° та 40.20°, 53.16° та 54.99°, 68.34° та 69.01°, 73.14° та 74.37° (позначені стрілками) стають одинарними при 34.86°, 39.87°, 53.41°, 68.65°, 73.62° відповідно. Після охолодження до кімнатної температури подвоєння піків виникає знову. (Рис. 1в). Рентгенограма при 473К відповідає гексагональній фазі Ti_3Sn (*P6₃/mmc*, просторова група симетрії №194) з параметрами $a=5,938 \text{ \AA}$, $c=4,749 \text{ \AA}$ та густиною 5,994 г/см³. Розрахована рентгенограма гексагональної фази зображена на Рис.1г. Рентгенограма при кімнатній температурі була індексована як орторомбічна *Smct* (просторова група симетрії №63) фазу з параметрами $a=5,85 \text{ \AA}$, $b=10,34 \text{ \AA}$, $c=4,75 \text{ \AA}$ та густиною 6,051г/см³. Розрахована рентгенограма орторомбічної фази зображена на Рис.1д. Ідентифікація орторомбічної фази і параметри ґратки були визначені на основі аналізу рентгенограм (Рис.1) та підтверджені результатами аналізу мікроелектронограм, отриманих методом трансмісійної електронної мікроскопії (Рис. 2). Методом трансмісійної електронної мікроскопії встановлено, що при кімнатній температурі нестехіометричний інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має двійникову самоакомодовану структуру з двійниками орторомбічної фази шириною

10-20 нм і площиною двійникування (110). Параметри ґраток гексагональної (аустеніту) та орторомбічної (мартенситу) фаз співвідносяться як $a_{\text{orto}} \approx a_{\text{hex}}$, $b_{\text{orto}} \approx \sqrt{3}a_{\text{hex}}$, $c_{\text{orto}} \approx c_{\text{hex}}$, при цьому виконуються орієнтаційні співвідношення $(110)_{\text{orto}} \parallel (100)_{\text{hex}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{orto}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{hex}}$. Відповідність між розрахованою (Рис. 2г) та отриманою експериментально мікродифракційними картинами (Рис. 2в) підтверджують запропоновану кристалічну структуру досліджуваного матеріалу.

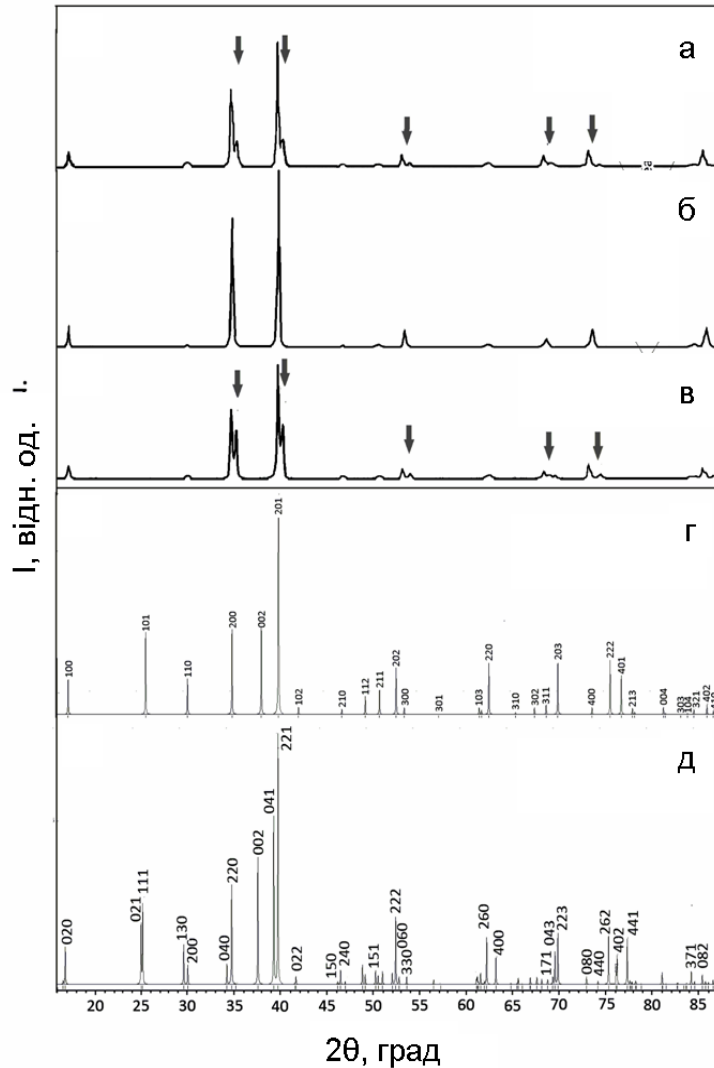


Рис. 1. Рентгенограми литого $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24.5}$ зняті при (а) – кімнатній температурі, (б) – при 473 K, (в) – при кімнатній температурі після охолодження від 473 K; (г) – розрахована рентгенограма гексагональної $P6_3/mmc$ фази Ti_3Sn та (д) – розрахована рентгенограма орторомбічної $Cmc21$ фази Ti_3Sn .

Слід зазначити, що (110) площина двійникування орторомбічної фази відповідає площині дзеркальної симетрії (100) в гексагональній ґратці і тому не може бути площиною двійникування в останній структурі. Пониження симетрії під час перетворення з гексагональної в орторомбічну ґратку призводить до виродження поворотної симетрії шостого порядку та уможливорює двійникування по (110) площині. Співвідношення між параметрами a , b та c свідчать, що дилатація

гексагональної структури відбувається переважно в площині ab орторомбічної структури.

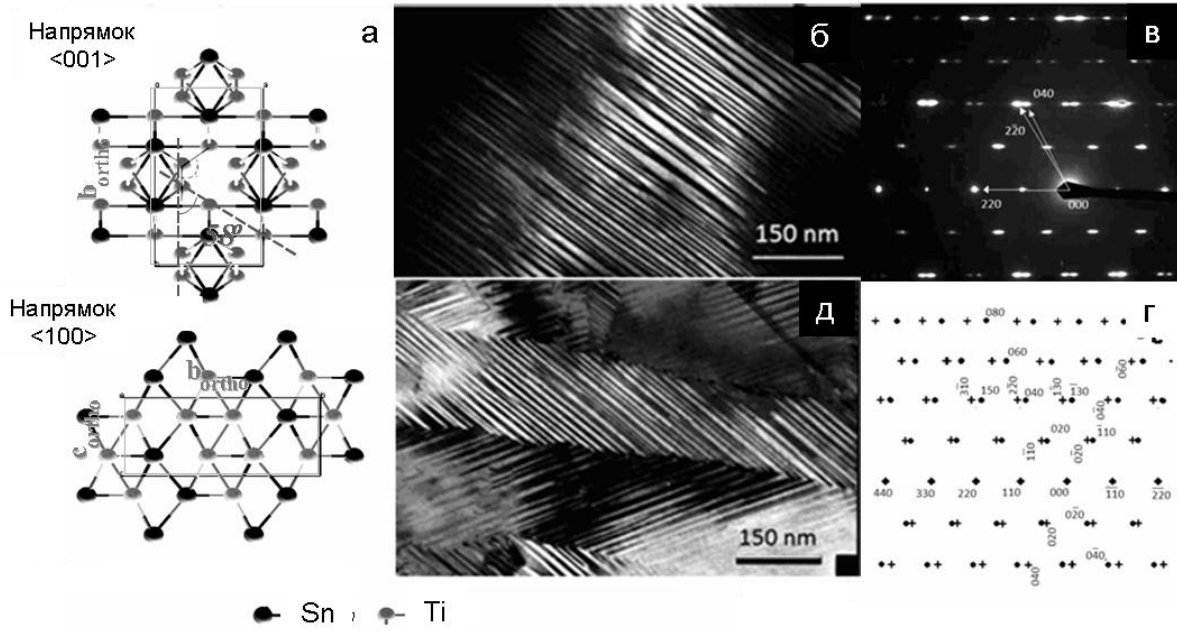


Рис. 2 Схема ґратки орторомбічної фази нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24.5}$ в напрямках $\langle 001 \rangle$ та $\langle 100 \rangle$ (а), електронно-мікроскопічне зображення одноваріантної двійникової мікроструктури орторомбічної фази (б), відповідна мікроелектронограма (в), розрахована мікроелектронограма (г), електронно-мікроскопічне зображення самоакомодованої двійникової мікроструктури орторомбічної фази (д).

Перетворення з гексагональної в орторомбічну ґратку супроводжується скороченням на 1.5% вздовж вісі x та видовженням на 0.5% вздовж вісі y (в орторомбічному базисі) що призводить до загальної деформації перетворення (деформації Бейна):

$$\det U = \det \begin{pmatrix} \frac{a_{ortho}}{a_{hex}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b_{ortho}}{\sqrt{3}a_{hex}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{c_{ortho}}{c_{hex}} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} 0.985 & 0 & 0 \\ 0 & 1.005 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = 0.990,$$

яка відповідає зменшенню об'єму кристалічної ґратки на -1%. Принципові напруження дилатації ґратки можуть бути обчислені як різниця між розрахованою матрицею деформації перетворення і унітарною матрицею та дорівнюють $e_1 = -0.015 < 0$, $e_2 = 0.005 > 0$, $e_3 = 0$, що свідчить про те, що перетворення із орторомбічної в гексагональну фазу в досліджуваному матеріалі є перетворенням з інваріантною

площиною. На рис. 3 приведено дані про зміни об'єму, обумовлені мартенситним перетворенням, та температури перетворення для деяких сплавів з ефектом пам'яті форми.

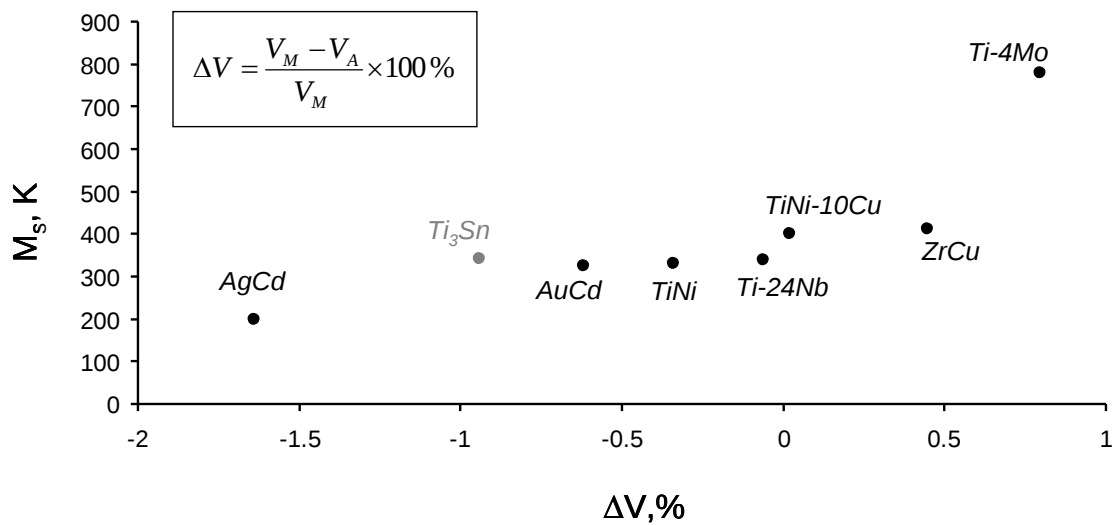


Рис. 3. Зміна об'єму, пов'язана з мартенситним перетворенням, та температури перетворення M_s для деяких матеріалів з мартенситним перетворенням.

Сплави з нижчою температурою мартенситного перетворення ($M_s < 400$ K) мають від'ємну зміну об'єму, тоді як в сплави з вищою температурою перетворення ($M_s > 400$ K) – додатню. Нестехіометричний інтерметалід $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ відповідає загальній тенденції: він має низьку температуру перетворення $M_s = 343$ K і від'ємну зміну об'єму під час перетворення, але ця зміна об'єму (-1%) є доволі великою порівняно з багатьма іншими матеріалами з мартенситним перетворенням.

Слід зазначити, що в матеріалах, які зазнають мартенситного перетворення, аустенітна фаза є, як правило, кубічною, натомість досліджуване в цій роботі мартенситне перетворення із гексагональної аустенітної фази є нетиповим явищем.

У четвертому розділі представлено результати досліджень механічної поведінки нестехіометричного інтерметаліду $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$. Методом оптичної мікроскопії виявлено що $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ має типову для мартенситу пластинчасту субструктуру (Рис. 4).



Рис. 4. Мікроструктура литого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ (оптичне зображення).

Дослідження механічної поведінки проводилось на зразках нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ з крупними зернами, основний діапазон розмірів зерен — 150-300 мкм, та з дрібними зернами, основний діапазон розмірів зерен — 20-30 мкм*. Зразки $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ із розмірами зерен 150-300 мкм виготовлявся стандартним методом дугової плавки в атмосфері аргону з чистих елементів. Втрати ваги не перевищували 0,05 ат.%. Для подрібнення мікроструктури проводили таку процедуру. Спочатку матеріал, виплавлений дуговим способом, відливали в тонкий дріт діаметром 2-2,5 мм або в пластину товщиною 1 мм. Внаслідок швидкого охолодження отриманий матеріал мав тонку литу мікроструктуру. Потім дріт чи пластину відпалювали при 1000°C протягом 3 год. і загартовували у воду. Отриманий матеріал мав зерна правильної форми і розміру 20-30 мкм.

Відбитки, які утворюються при визначенні мікротвердості за Вікерсом крупнозернистого матеріалу, мають анізотричну форму, яка свідчить, що матеріал відновлює деформацію під час розвантаження ідентора. Також така форма відбитку вказує на сильну анізотропію механічних властивостей. Для того, щоб зменшити вплив анізотропії на результати досліджень, був досліджений дрібнозернистий матеріал. Відбиток мікротвердості такого матеріалу має правильну форму, що свідчить про макроскопічну ізотропію властивостей.

Для кількісної оцінки здатності досліджуваного матеріалу відновлювати деформацію проводили випробування на стиснення з циклічним навантаженням — розвантаженням. Результати показали, що матеріал $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ демонструє псевдоеластичну поведінку: в пружній області деформації матеріал має сильно нелінійну поведінку, при навантаженні-розвантаженні крива навантаження утворює петлю (Рис.5). Для дрібнозернистого матеріалу відновлювальна деформація складає 1.2%, кут нахилу кривої при малих деформаціях — 28 ГПа, а відношення відновлювальної деформації до навантаження — 53 ГПа. Крупнозернистий матеріал $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ відновлює 1% деформації, кут нахилу кривої розвантаження при малих деформаціях складає 5 ГПа, а відношення відновлювальної деформації до навантаження — 10 ГПа.

Така різниця в поведінці пояснюється тим, що границі зерен є перешкодами для руху дислокацій та двійників і ускладнюють пластичну деформацію. Таким чином, дрібнозернистий матеріал має суттєво більшу міцність (межа плинності - 430 МПа) і меншу деформацію до руйнування (13%) ніж крупнозернистий матеріал (110 МПа і 35% відповідно).

З літератури відомо про два типи псевдоеластичності, пов'язаних з мартенситним перетворенням. Під час реалізації ефекту супереластичності

* В подальшому тексті матеріал із розміром зерен в основному діапазоні 150-300 мкм називається крупнозернистим, матеріал із розміром зерен в основному діапазоні 20-30 мкм — дрібнозернистим.

відбувається індуковане навантаженням зворотнє мартенситне перетворення, а після розвантаження матеріал перетворюється знову в аустенітну фазу.

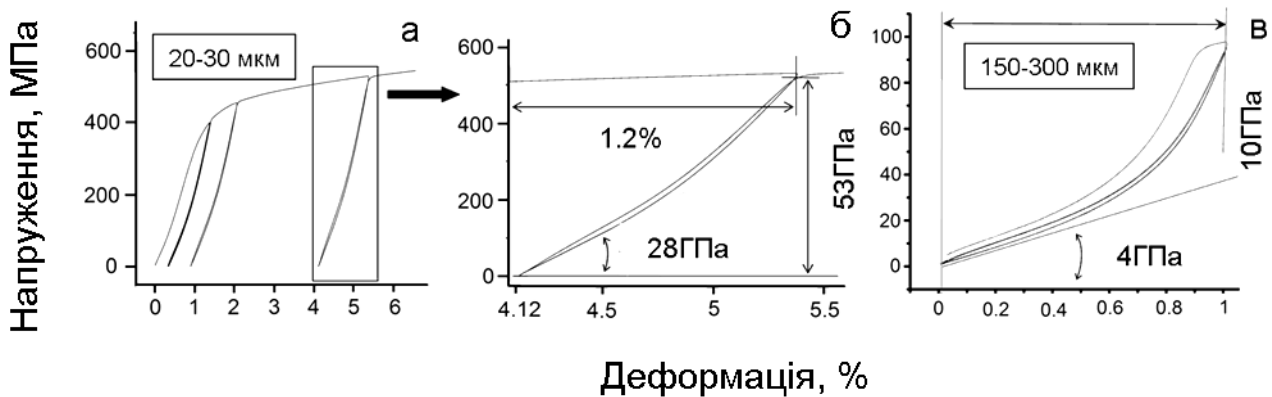


Рис. 5. Діаграма навантаження на стиснення зразків нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$: результати циклічного випробування на стиснення зразків із дрібнозернистого матеріалу (а) та збільшена ділянка одного циклу навантаження-розвантаження, що демонструє псевдоеластичну петлю (б); результати циклічного випробування зразків із крупнозернистого матеріалу (в).

Цей ефект спостерігається вище температури перетворення, коли термодинамічно стабільною є аустенітна фаза. При температурах нижче перетворення, коли стабільною є фаза мартенситу, може мати місце псевдоеластичність, зумовлена оборотною переорієнтацією двійників.

В такому випадку при навантаженні відбувається оборотний рух границь між двійниками і переорієнтація двійників, а при розвантаженні вони повертаються до початкової орієнтації. Оскільки інтерметалід $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ знаходиться в мартенситній фазі при кімнатній температурі, то це дозволяє зробити висновок, що переорієнтація двійників є причиною його псевдоеластичної поведінки.

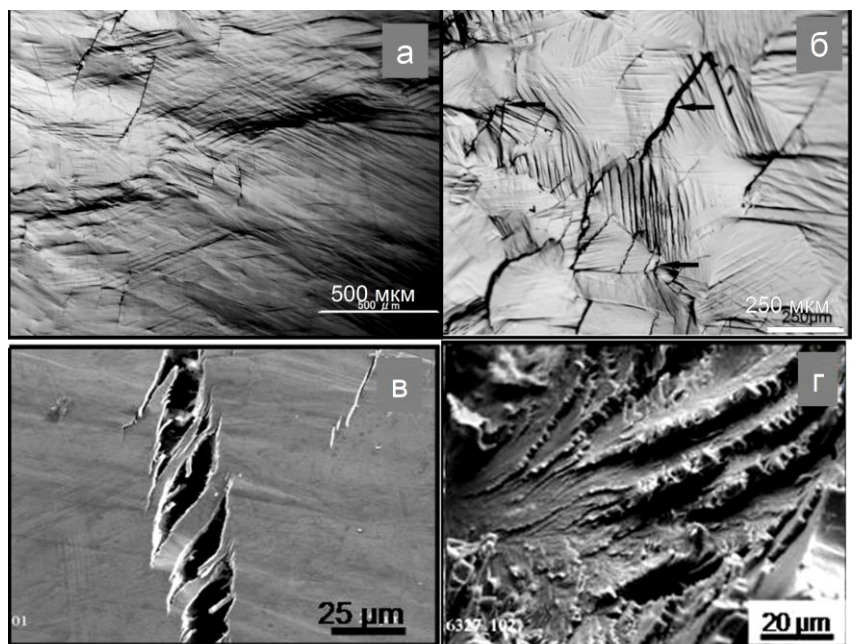


Рис. 6. Мікроструктура деформованого матеріалу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$: деформованого на 1.2% (а); 10% (б); збільшене зображення колонії тріщин в стиснутому зразку $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ (в); зображення поверхні руйнування на розрив (г). Зображення отримані на оптичному (а-в) та на скануючому (г) мікроскопах.

Спостереження мікроструктури деформованого матеріалу показало, що тріщини утворюються на початкових етапах деформації (Рис.6) при навантаженні до межі міцності і розвиваються при подальшому навантаженні. При цьому формуються колонії паралельних тріщин, які розділені містками з матеріалу (Рис.6в).

Такий спосіб розвитку тріщин – місткування (bridging) – спостерігається в матеріалах, в яких первинною модою деформації є двійникування, зокрема в сплавах на основі системи Ti-Al. Спостереження поверхні деформованого матеріалу під час випробування на триточковий вигин зразку із попередньо введеним надрізом показало, що досліджуваний матеріал починає руйнуватись із зародження тріщини на границі зерен, яка потім розвивається вглиб зерна і затуплюється; одночасно зароджуються, розвиваються інші тріщини, які потім об'єднуються в магістральну тріщину. Зроблено висновок, що внаслідок гальмування деформації при переході із одного зерна в інше, двійники взаємодіють з границями зерен і утворюють локалізовані напруження біля границь. Ці напруження призводить до утворення тріщин, які потім розповсюджуються вглиб зерна; кілька паралельних двійників, що взаємодіють з границею зерна, можуть утворювати кілька паралельних тріщин. Такий спосіб руйнування є дуже енергоємним і відбувається повільно. Дослідження мікроструктури поверхні руйнування на розрив показало, що матеріал руйнується шляхом розповсюдження тріщин сколу та розриву перетинок між тріщинами.

В п'ятому розділі досліджено крупнозернистий та дрібнозернистий нестехіометричний інтерметалід $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ методом динамічного механічного аналізу і вивчено вплив 1ат.% та 3ат.% цирконію і алюмінію на динамічні властивості та температури мартенситного перетворення крупнозернистого інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$.

Хід температурної залежності модуля пружності досліджуваного матеріалу зазнає різкого перегину, пов'язаного із мартенситним перетворенням, який супроводжується піком демпфуючої здатності. Пік демпфуючої здатності при нижчих температурах, який супроводжується менш помітним перегином температурної

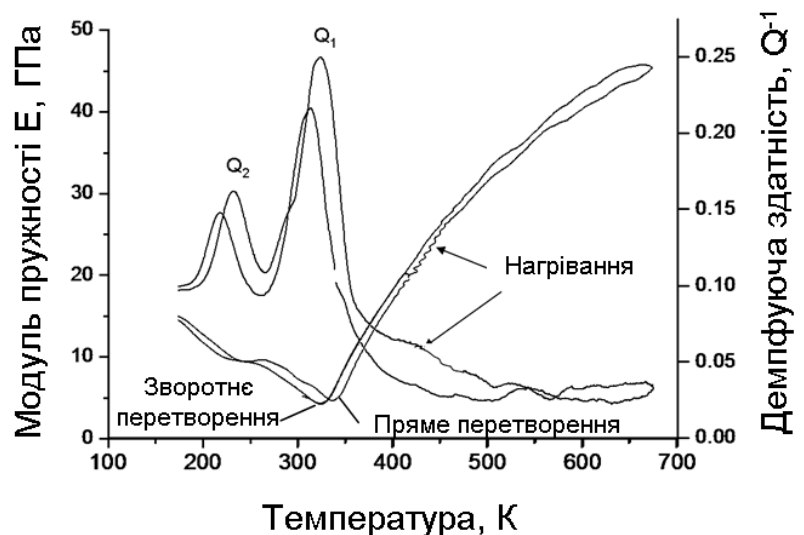


Рис. 7. Температурні залежності модуля пружності E та демпфуючої здатності Q^{-1} для крупнозернистого $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, отримані методом динамічного механічного аналізу.

залежності модуля пружності, пов'язаний з термічно індукованою акомодациєю двійників мартенситної фази під дією прикладеного синусоїдального напруження (Рис.7).

Крупнозернистий інтерметалід $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ зазнає прямого перетворення при 330K і має температурний гістерезис 12K (Таблиця). Дрібнозернистий матеріал $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ зазнає прямого перетворення при 315K та демонструє надзвичайно вузький гістерезис менше ніж 1K. Дрібнозернистий матеріал з меншими зернами має більший модуль пружності (28 ГПа порівняно з 4 ГПа для крупнозернистого матеріалу при температурі перетворення) та нижчу демпфуючу здатність (4% проти 28%). Леговані алюмінієм та цирконієм сплави мають подібну поведінку (Рис. 8).

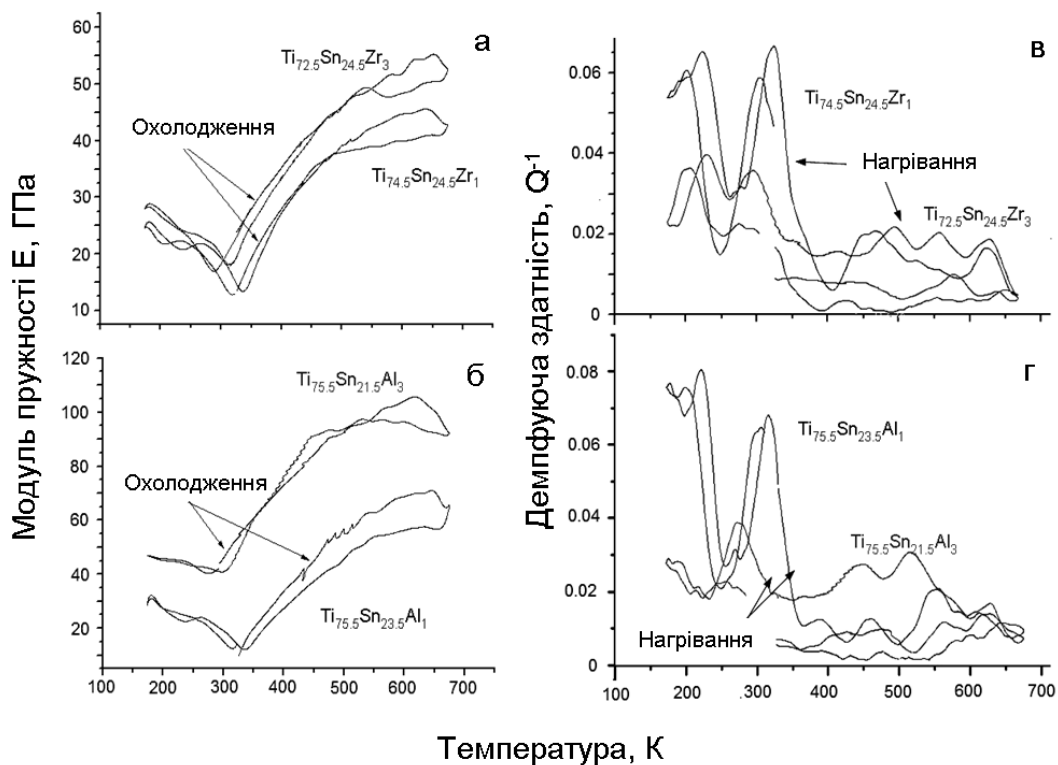


Рис. 8. Температурні залежності модуля пружності (а, б) та демпфуючої здатності (в, г) для інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ легованого 1ат.% і 3ат.% цирконію та алюмінію.

Легування сприяє зниженню температури перетворення, розширенню гістерезиса, підвищенню модуля пружності та зниженню демпфуючої здатності. Найбільш виражений цей ефект для сплаву з 3ат.% алюмінію: перетворення відбувається при 279K, гістерезис становить 24K, модуль пружності — 40 ГПа та демпфуюча здатність — 4% при температурі перетворення. Отримані для досліджуваних матеріалів температурні залежності демпфуючої здатності та модуля пружності є типовими для матеріалів з термопружним мартенситним перетворенням. Висока демпфуюча здатність матеріалів з термопружним мартенситним перетворенням в літературі пов'язується головним чином з гістерезисним рухом

границь (міждвійникових або на між фазних мартенсит-аустеніт границь). Таким чином ця величина чутлива до змін мікроструктури, яка також впливає і на рухливість границь. Різниця в модулі пружності і демпфуючій здатності між крупнозернистим та дрібнозернистим матеріалом $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ може бути спричинена різницею в розмірах зерна і кількості границь в матеріалі.

Найбільш досліджуваними високодемпфуючими сплавами з мартенситним перетворенням є сплави на основі систем Cu-Al та Ni-Ti, демпфуюча здатність яких сягає 20%. Згідно з нашими дослідженнями демпфуюча здатність крупнозернистого $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ є високою (25%), порівняно з іншими матеріалами цього класу. Висока демпфуюча здатність досліджуваного матеріалу може бути обумовлена дуже тонкою двійниковою мікроструктурою $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$

Таблиця

Температури мартенситного перетворення, величини гістерезису, демпфуючої здатності та модуля пружності для крупнозернистого нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ у вихідному стані та легованого 1ат. % та 3ат.% цирконію та алюмінію

Склад	M_s , K	ΔT , K	$Q^{-1}_{\text{макс}}$, %	E, ГПа
$\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$	330	12	25	4
$\text{Ti}_{74,5}\text{Sn}_{24,5}\text{Zr}_1$	317	19	7	11
$\text{Ti}_{72,5}\text{Sn}_{24,5}\text{Zr}_3$	293	22	4	16
$\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{23,5}\text{Al}_1$	319	19	7	10
$\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{21,5}\text{Al}_3$	279	24	4	40

ВИСНОВКИ

1. Вперше встановлено, що інтерметалід $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ зазнає прямого мартенситного перетворення із орторомбічної $Cmcm$ в гексагональну $P6_3/mmc$ фазу при $T=330\text{K}$. Поява додаткових рефлексів на рентгенограмі свідчить про зниження симетрії, яке пов'язане з перебігом зворотнього перетворення з гексагональної в орторомбічну фазу.
2. Вперше визначено кристалічну структуру мартенситної фази $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. Мартенситна фаза має орторомбічну структуру $Cmcm$, група симетрії №63, параметри ґратки $a=5,85 \text{ \AA}$, $b=10,34 \text{ \AA}$, $c=4,75 \text{ \AA}$, густина $6,051\text{г/см}^3$. Вперше встановлено орієнтаційне співвідношення між орторомбічною та гексагональною фазами $(110)_{\text{orto}} \parallel (100)_{\text{hex}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{orto}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{hex}}$.
3. Методом ТЕМ виявлено, що мартенситна фаза має двійникову самоакомодовану мікроструктуру. Вперше визначено, що двійники в $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ є мішаного типу (compound type), мають ширину порядку 10 нм та

площину двійникування (110), яка відповідає площині дзеркальної симетрії (100) аустенітної гексагональної фази.

4. Вперше обчислено деформацію Бейна, пов'язану з мартенситним перетворенням в $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ та показана наявність інваріантної (габітусної) площини. Перетворення з гексагональної в орторомбічну фазу супроводжується укороченням ґратки на 1,5% вздовж вісі x та видовженням на 0,5% вздовж вісі y (в орторомбічному базисі), що призводить до зниження об'єму кристалічної ґратки на 1 %.
5. Вперше спостережено експериментально методом циклічного випробування на стиснення псевдопружню поведінку інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ нижче температури мартенситного перетворення. Для матеріалу із розміром зерен 20-30 мкм характерна відновлювальна деформація 1,2%, відношення псевдоеластичності, розраховане як відношення напруження до відновлювальної деформації, дорівнює 53 ГПа, при малих напруженнях відклик матеріалу відповідає модулю пружності 30 ГПа. Для інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ із розміром зерен 150-300 мкм відновлювальна деформація складає 1% пружної деформації, а відношення напруження до відновлювальної деформації - 10 ГПа.
6. Методом динамічного механічного аналізу встановлено, що в нестехіометричному інтерметаліді $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ пряме перетворення відбувається при 330 K, а гістерезис складає 12K. Вперше встановлено, що додавання Zr та Al призводить до зниження температури перетворення та збільшення температурного гістерезису до 24 K для $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{21,5}\text{Al}_3$.
7. Встановлено, що для нестехіометричного інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ з розміром зерен 150-300 мкм характерні надзвичайно низький модуль пружності та висока демпфуюча здатність, які пов'язані з мартенситним перетворенням ($E=4$ ГПа та $Q^{-1}=25\%$ відповідно). Вперше визначено, що подрібнення зерна та легування Zr та Al призводять до суттєвого збільшення модуля пружності, зниження демпфуючої здатності та незначно знижують температуру перетворення.
8. Виявлено, що збільшення концентрації Zr та Al сприяє зниженню температури перетворення, збільшенню гістерезису, зниженню демпфуючої здатності та підвищенню модуля пружності. Демпфуюча здатність $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ з розмірами зерен 20-30 мкм та для $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ з додаванням 1ат.% та 3ат.% Zr та Al дорівнює 4-7%.
9. Дослідження кінетики руйнування методом випробування на згин зі спостереженням *in situ* показало, що розвиток тріщин здійснюється за участю місткового механізму, який зумовлений впливом двійників. Мікротріщини зароджуються на границях зерен, які є бар'єрами для двійників у місцях

перепону руху двійників. Дія місткового механізму розповсюдження тріщин підтверджується наявністю пластичних перетинок між фасетками сколу.

СПИСОК ОСНОВНИХ ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ АВТОРА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Іванова О. М. Аналіз кристалоструктурних перебудов інтерметаліду Ti_3Sn / О. М. Іванова, М. В. Буланова, М. В. Карпець, Ю. М. Подрезов, Ю. В. Фартушна // Електронная микроскопия и прочность. — 2012. — Вып.18, — С.51—59.
2. Іванова О. М. Дослідження механізмів руйнування сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn / О. М. Іванова, Ю. М. Подрезов, І. Д. Горна, Я. І. Євич, І. Ю. Окунь // Електронная микроскопия и прочность. — 2013. — Вып.19. — С.94—106.
3. 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. Yavari, K. Georgarakis, Yu. Podrezov // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 582. — P. 360–363.
4. Ivanova O. Room temperature strain recovery into non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn / O. Ivanova, A. Yavari, K. Georgarakis, Yu. Podrezov // Journal of alloys and compounds. — 2014. — Vol.617. — P.34—38.
5. Подрезов Ю. Н. Особенности механического поведения мартенситного сплава Ti_3Sn под давлением / Ю. Н. Подрезов, О. М. Иванова // Физика и техника высоких давлений. — 2014. — Т.24. — С.120—129.
6. Ivanova O.M. Analysis of the transformation strain associated with the hexagonal-to-orthorhombic transition in Ti_3Sn / O.M. Ivanova // Електронная микроскопия и прочность. — 2014. — Вып.20. — С.83—92.
7. Іванова О. М. Особливості деформації та руйнування псевдоеластичних сплавів на основі інтерметаліда Ti_3Sn / О. М. Іванова, Ю. М. Подрезов, О. А. Щерецький // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки". — 2013. — Вип. №41, Ч.1. — С. 99—105.
8. Подрезов Ю. М. Динамічні механічні властивості сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn в області мартенситного перетворення / Ю. М. Подрезов, О. М. Іванова, М. В. Буланова, А. А. Щерецький // Металознавство та термообробка металів. — 2014. — Т.1. — С 3—8.
9. Іванова О.М. Аналіз структурних перетворень в сплавах на основі інтерметаліду Ti_3Sn / О. М. Іванова // Тези доповідей II конференції молодих вчених «Реальність та перспективи матеріалознавства» (Україна, Переяслав-Хмельницький, 21-25 червня, 2011). — С.59.

10. Подрезов Ю. М. Структура та механічні властивості сплаву на основі Ti_3Sn / Ю. М. Подрезов, О. М. Иванова, М. В. Буланова., О. А. Щерецький // Міжнародна науково-технічна конференція «Матеріали для роботи в екстремальних умовах», Інженерно-фізичний факультет НТУУ «КПІ», 20-21 грудня 2012, Київ, Україна. — С.12.
11. Иванова О.М.. Структурные исследования нестехиометрического интерметаллида состава $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$ / О. М. Иванова, М. В. Буланова, М. В. Карпец, Ю. М. Подрезов // Тези доповідей «Порошкова металургія: її сьогодні та завтра», (Україна, Київ, 27-30 листопада, 2012). — С.62.
12. Ivanova O. Crystal structure changes in the non-stoichiometric Ti_3Sn / O. Ivanova, K.Georgarakis, A. R. Yavari, Yu. Podrezov // Proceedings of The 2012 WPI-AIMR Annual Workshop, (Japan , Sendai, 20-23 February, 2012). — P.59.
13. Иванова О.М. Особливості деформації та руйнування псевдоеластичних сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn / О.М. Иванова, Ю. М. Подрезов, О. А. Щерецький // Тези доповідей IV міжнародна науково – практична конференція «теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування» (Україна, Луцьк – Світязь, 3-7 червня, 2013). — С.27.
14. Ivanova O. Pseudoelastic behaviour of non-stoichiometric Ti_3Sn / O. Ivanova , A. R. Yavari, K. Georgarakis, Yu. N. Podrezov // Proceedings on shape memory and superelastic technologies conference, (Czech Republic, Prague, May 20-24, 2013). — P.39.
15. Ivanova O. An investigations of crystal lattice changes into non-stoichiometric Ti_3Sn / O. Ivanova, M. Karpets , A. Yavari, Yu. N. Podrezov // Proceedings on international conference “Functional Materials”, (Ukraine, Crimea, Partenit, September 29-October 5, 2013). — P 107.
16. Ivanova O. Diffractinal study of crystall lattice changes during the orthorhombic-to-hexagonal transition into intermetallic compound Ti_3Sn / O. Ivanova, Yu. N. Podrezov, M. Karpets, A. R. Yavari, K. Georgarakis // Proceedings on international conference “AnalytiX 2014”, (China, Dalian, April 25-28, 2014). — P. 203.

АНОТАЦІЯ

Іванова О. М. Мартенситне перетворення та механічна поведінка в нестехіометричному інтерметаліді $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ 2015.

Робота присвячена вивченню перебудов кристалічної структури інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ під час мартенситного перетворення, механічних властивостей та руйнування при кімнатній температурі, впливу домішок цирконію та алюмінію на мартенситне перетворення та механічні властивості.

Встановлено, що в інтерметаліді $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ відбувається оборотне група-субгрупа перетворення із орторомбічної $Cmcm$ в гексагональну $P6_3/mmc$. Вперше визначено кристалічну структуру орторомбічної фази, орієнтаційні співвідношення між фазами, площину двійникування мартенситної орторомбічної фази. Деформація Бейна, пов'язана з цим перетворенням, свідчить, що перетворення із орторомбічної в гексагональну фазу є перетворенням з інваріантною площиною і супроводжується зменшенням об'єму на 1%.

Вперше виявлено псевдоеластичну поведінку інтерметаліду $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ при кімнатній температурі. Матеріал з дрібними зернами (з розмірами зерен приблизно 20-30 мкм) відновлює 1,2% деформації, а відношення відновлювальної деформації до напруження складає 50 ГПа. Крупнозернистий матеріал $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ (з розмірами зерен приблизно 150-300 мкм) відновлює 1% деформації, відношення відновлювальної деформації до напруження складає 10 ГПа, при цьому матеріал демонструє сильну анізотропію механічних властивостей. Встановлено, що тріщини в зразках $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ з'являються на початкових етапах руйнування і розвиваються за участю місткування, утворюючи колонії паралельних тріщин. Обговорено механізм утворення тріщини та можливий механізм псевдо еластичної поведінки $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$.

Досліджено методом динамічного механічного аналізу вплив 1 ат.% та 3 ат.% цирконію та алюмінію на температури перетворення, величину гістерезису, модуль пружності та демпфуючу здатність. Бінарний інтерметалід $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ зазнає перетворення при 330 К і має температурний гістерезис 12 К, демпфуючу здатність 25% та модуль пружності 4 ГПа при температурі перетворення. Введення домішок алюмінію та цирконію знижують температуру перетворення, розширюють гістерезис, збільшують модуль пружності, знижують демпфуючу здатність, при цьому ефект алюмінію виражений сильніше, ніж цирконію.

Ключові слова: мартенситне перетворення, титанові сплави, механічні властивості, псевдоеластичність.

АННОТАЦИЯ

Иванова О. М. Мартенситное превращение и механическое поведение в нестехиометрическом интерметаллиде $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев 2015.

Диссертация посвящена изучению перестроек кристаллической структуры интерметаллида $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ в процессе мартенситного превращения, механических свойств и разрушения при комнатной температуре, влиянию примесей циркония и алюминия на температуры мартенситного превращения и механические свойства.

Установлено, что в интерметаллиде $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ происходит обратимое группасубгруппа превращение из орторомбической $Cmcm$ фазы в гексагональную $P6_3/mmc$ фазу. Впервые установлено, что мартенситная фаза имеет орторомбическую структуру $Cmcm$, группа симметрии №63, параметры решетки $a=5,85 \text{ \AA}$, $b=10,34 \text{ \AA}$, $c=4,75 \text{ \AA}$, плотность – $6,051 \text{ г/см}^3$. Между орторомбической и гексагональной фазами выполняются ориентационные соотношения $(110)_{\text{orto}} \parallel (100)_{\text{hex}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{orto}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{hex}}$. Мартенситная орторомбическая фаза состоит из тонких двойников шириной 10-20 нм, с плоскостью двойникования (110), которая соответствует плоскости зеркальной симметрии аустенитной гексагональной фазы. Деформация Бейна, связанная с этим превращением, свидетельствует, что превращение из орторомбической в гексагональную фазу является превращением с инвариантной плоскостью и сопровождается сжатием кристаллической решетки на 1,5% вдоль оси x и растяжением на 0,5% вдоль оси y (в орторомбическом базисе) что приводит к уменьшению объема кристаллической решетки на 1%.

В работе впервые экспериментально наблюдается псевдоэластическое поведение интерметаллида $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ при комнатной температуре. Материал с мелким зерном основного диапазона размеров 20-30 мкм восстанавливает 1,2% деформации, а соотношение восстановленной деформации к напряжению составляет 50 ГПа. Материал $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ с крупными зернами (основного диапазона размеров 150-300 мкм) восстанавливает 1% деформации, а соотношение восстановленной деформации к напряжению составляет 10 ГПа, при этом материал демонстрирует сильную анизотропию механических свойств. Псевдоэластичное поведение $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ обнаружено ниже температуры мартенситного превращения и связано с обратимой переориентацией двойников.

Установлено, что трещины в $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ появляются на начальных этапах разрушения и развиваются с участием мостикообразования, образуя колонии параллельных трещин. Исследование кинетики разрушения методом испытания на изгиб с наблюдением *in situ* показало, что разрушение происходит с участием мостикообразования, обусловленного влиянием двойников. Микротрещины зарождаются на границах зерен, которые являются барьерами для двойников. Мостикообразование было подтверждено наличием пластических перепонки между фасетками скола.

Исследовано методом динамического механического анализа влияние 1 ат.% та 3 ат.% циркония и алюминия на температуры превращения, величину гистерезиса, модуль упругости и демпфирующую способность. Бинарный интерметаллид

$\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ претерпевает превращения при 330К, демонстрирует температурный гистерезис 12К, демпфирующую емкость 25% и модуль упругости 4 ГПа при температуре превращения. Легирование алюминием и цирконием снижают температуру превращения, расширяют гистерезис, увеличивают модуль упругости, понижают демпфирующую способность, при этом эффект алюминия выраженный сильнее. Материал, легированный 3ат.% алюминия претерпевает превращения при 279 К, демонстрирует температурный гистерезис 24К, модуль упругости 40 ГПа и демпфирующую способность 4% при температуре 24К.

Ключевые слова: мартенситное превращение, титановые сплавы, механические свойства, псевдоэластичность.

ABSTRACT

Ivanova O.M. Martensitic transformation and mechanical behaviour of non-stoichiometric intermetallic compound $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ – Manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics in specialty 01.04.07 – solid state physics. I. M. Frantsevich statute for Problems of Material Science of National Academy of Science of Ukraine.

This work is devoted to the investigations the martensitic transformation into non-stoichiometric compound Ti_3Sn with composition $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. We studied crystal lattice changes accompanied the transition, room temperature mechanical and effect of Zr and Al additions on the transformation in $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. We determined crystal lattice changes associated with this transformation using X-Ray diffraction experiments with heating in situ. The crystal structure of low-temperature was defined using XRD analysis and confirmed by electron diffraction in TEM. The as cast $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ was found to consist mainly of an orthorhombic Cmcm martensitic phase at room temperature; upon heating to 473 K the material undergoes a reversible group-subgroup transition to hexagonal $\text{P6}_3/\text{mmc}$ (D0_{19}) phase. Orientation relations between parent and product phases and transformation strain was determined and discussed.

Then mechanical properties of $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ were studied at room temperature. We observed a strain recovery of the material using a compressive cyclic loading-unloading test and microhardness indentation at room temperature. During loading-unloading processes forms pseudoelastic the stress-strain curve loop while irregular shape of microhardness imprints indicates graphically material's recovery. The fully recrystallized material with small grains about 20 μm recovers about 1,2% of deformation, shows strain to failure 18%, yield stress 460 MPa and ultimate stress about 650MPa without breaking in compression. Microstructure observation of deformed material revealed that cracking in $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ begins in the initial stages of deformations. Cracks propagate displaying crack's bridging and leads to continuous fracture.

Effect of 1at.% and 3at.% of Al and Zr on the phase transition in Ti_3Sn was studied by dynamical mechanical analysis. Additions of Zr and Al leads to significant increasing of Young's modulus and to degreasing of damping capacity. The lowest Young's modulus was found in binary arc melted $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ composition (about 4GPa at transformation temperature) while the composition $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{21,5}\text{Al}_3$ shows the highest from all studied alloy Young's modulus about ($E=40$ GPa). Damping capacity arc melted $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ with 1at.% and 3at.% of Zr and Al was found to be around 4-7% while for arc-melted $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ it reaches to 25%. Additions of Zr and Al lower the transformation temperature and increase the thermal hysteresys and Young's modulus and lower damping capacity

Keywords: martensitic transformation, titanium-based alloys, mechanical properties, pseudoelasticity.

Підписано до друку 22.09.2015. Формат $60 \times 90^{1/16}$. Папір офс. № 1.
Гарнітура «Таймс». Друк офс. Ум. друк. арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9.
Наклад 100 прим. Зам. 682.

Видавництво «ЛОГОС»
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 201 від 27.09.2000 р.
01030, Київ-30, вул. Богдана Хмельницького, 10, тел. 235-60-03