

Фізика міцності та пластичності

УДК 620.22:539.4 <https://doi.org/10.15407/materials2025.10-11.013>

Аномальна надпружність інтерметаліду Ti_3Sn : короткий огляд

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

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН
України

Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

*E-mail: yupodrezov@ukr.net

Наведено результати українських науковців, які демонструють незвичайну механічну поведінку інтерметаліду Ti_3Sn та сплавів на його основі. Аналіз літератури показав, що J-подібна крива навантаження є характерною ознакою біологічних тканин та синтетичних матеріалів текстильного дизайну. Більшості надпружних металевих матеріалів притаманна S-подібна крива навантаження, за винятком розроблених нами сплавів на базі Ti_3Sn , які демонструють J-подібну криву навантаження. Залежно від складу та мікроструктури їх модуль пружності змінюється в діапазоні 4—40 ГПа. Найнижче значення 4 ГПа має нестехіометричний інтерметалід $75,5\text{Ti}—24,5\text{Sn}$. Наведені результати досліджень, що одержані п'ятьма незалежними методами, демонструють відтворюваність ефекту.

Ключові слова: інтерметаліди, механічна поведінка, пружність

Перші узагальнюючі дані щодо механічної поведінки інтерметаліду Ti_3Sn надані в роботі [1], де зверталась увага на його високий опір повзучості. Однак, на відміну від алюмінідів титану, цей інтерметалід не показав високої стійкості до окиснення [2] і тому не знайшов практичного використання як жароміцний матеріал. Але завдяки конгруентному плавленню при 1670 °С і вузькій області гомогенності Ti_3Sn було використано як модель для розуміння фізико-механічних властивостей ізоструктурного інтерметаліду Ti_3Al [3]. Монокристали Ti_3Sn виявили сильну чутливість границі пластичності до орієнтації монокристалу. Для орієнтації (1100)[1120] границя пластичності за кімнатної температури дорівнює 200 МПа і зменшується з ростом температури. Для орієнтації (1121)[1126] вона дорівнює 1200 МПа і збільшується з температурою. У полікристалічних зразках границя пластичності лежить у межах 400—600 МПа

© Ю. М. Подрезов, М. В. Буланова, О. В. Вдовиченко, Ю. В. Фартушна, 2025

і знижується з температурою. У роботі [4] встановлено, що в двофазних сплавах (Ti) + (Ti₃Sn) з вмістом олова 20 та 22% (ат.) деформація відбувається за механізмом двійникування. Ці матеріали показали низькі параметри пружності ($E = 70\text{—}50$ ГПа) і високу здатність до демпфування, що пояснюється авторами впливом міжфазних границь (Ti) / (Ti₃Sn).

На початку 21 сторіччя Ti₃Sn отримав окремий інтерес, коли в наших роботах [5—11] було виявлено, що за своєю механічною поведінкою Ti₃Sn наближається до надпружних тканин людського організму, пластиків або м'яких тканин одягу.

Більшість природних біологічних тканин (наприклад, шкіра, зв'язки, органічні кісткові тканини колагени, кровоносні судини, павутинний шовк) демонструють “*J*-подібну” поведінку кривої навантаження. Типова *J*-подібна крива має три ділянки [12] (рис. 1). За відносно низьких навантажень (ділянка I) біологічна тканина зазнає оборотної деформації за лінійною або майже лінійною схемою і має низьку жорсткість (малий тангенс кута нахилу кривої). За більш високих навантажень залежність стає нелінійною (ділянка II) зі зростанням жорсткості внаслідок залучення жорсткіших зв'язків. З подальшим збільшенням навантаження (ділянка III) тканина знову демонструє лінійну пружну поведінку, проте з більшим коефіцієнтом жорсткості. Саме початкова ділянка забезпечує низький модуль, здатність до відновлення форми та схильність до демпфування. Важливо, що на цій стадії залежність між навантаженням та деформацією практично лінійна і тому величина тангенса кута її нахилу характеризує модуль пружності. Зазвичай м'які біологічні тканини мають надзвичайно низький модуль пружності (табл. 1).

Синтетичні матеріали з аналогічною поведінкою напруження—деформація знаходять застосування в різних галузях біоінженерії. “*J*-подібний характер” залежності напруження—деформація є обов'язковою умовою створення розумного текстилю Smart Textiles [13], який використовується для давачів, що вбудовуються в людський одяг або безпосередньо в людський організм у вигляді чипів або сенсорів [14, 15]. Необхідною умовою моделювання та конструювання штучних м'язів є ієрархічна будова з фрактальним масштабуванням, що забезпечують “м'яку” механіку

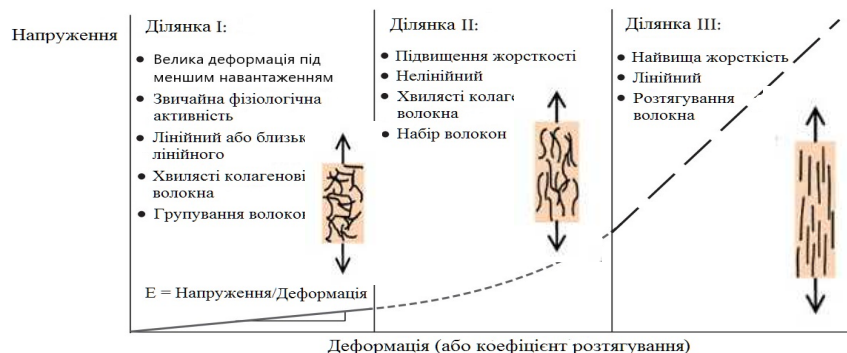


Рис. 1. *J*-подібна крива напруження—деформація [12] та ієрархічна структура репрезентативної біологічної тканини, що охоплює діапазон від нанорозмірних потрійних спіралей колагену до мікромасштабних мереж колагенових і еластинових волокон.

Т а б л и ц я 1. Модуль пружності м'яких тканин людини [12]

Тканини	Метод випробувань	Середній модуль, кПа
Мозок	Еластографія	12,9, біла матерія 15,2, сіра матерія
Артерії коронарні	Одновісний розтяг	1480—1550, здорова
Артеріосклероз		3770—4530
Груди	Еластографія	24,2—30,3
Стравохід	Ультразвук	9—13,6
Печінка	Ультразвук	0,64—1,08
Печінка з фіброзом	Еластографія	2,8—16,5
Простата з ПБГ	Звукова еластографія	6,8—69,1
Привушна залоза	Ультразвук	26
Шитовидна залоза	Стиснення	45

передачі деформації та багаторівневий захист від пошкоджень [14]. В оглядовій роботі [16] запропонована нова стратегія інтеграції біоелектроніки з біологічними тканинами/органами, яка передбачає використання шару матеріалу з J -подібною залежністю напруження—деформація, розміщеного між електронікою та біологічною тканиною. Зростання модуля пружності вбудованого шару зі збільшенням навантажень забезпечує так звану функцію “обмеження деформації” і дозволяє захистити електроніку від впливу потенційних великих деформацій.

У роботі [16] проаналізовано п'ять класів конструкцій “м'яких” матеріалів, що проявляють “ J -подібну” поведінку напруження—деформація, кожен з яких являє окремий напрям досліджень.

На відміну від цього, металеві матеріали, що схильні до надпружності, демонструють “ S -подібну” поведінку кривої навантаження (рис. 2) [17]. У цьому випадку надпружній ділянці завжди передують пружна деформація твердого тіла з модулем Юнга, який на декілька порядків більший за модуль пружності органіки. Ці відмінності в надпружній поведінці металів і органічних матеріалів пов'язані з принципово різним механізмом реалізації надпружності. У металевих матеріалах накопичення пружної деформації необхідне для зародження та розповсюдження двійників — основних носіїв надпружності. З практичної точки зору це суттєво обмежує використання металевих виробів при розробці пристроїв сучасної інженерної біомеханіки.

За останні роки вченими різних країн проведено інтенсивні дослідження щодо пошуку сплавів титану, модуль пружності яких наближається до модуля кісткових тканин (5—30 ГПа) [17, 18]. Основну увагу сфокусовано на β - та $\alpha + \beta$ -сплавах, що містять Zr, Nb, Mo, Sn, Fe, рідше Ta та Si. В огляді [17] проаналізовано властивості 15 титанових сплавів, включаючи сплав Ti—6Al—4V, CP-Ti та титанові сплави “нового покоління”, розроблені та/або використані як ортопедичні імпланти з модулем Юнга в діапазоні 55—114 ГПа. Серед них найнижчий модуль Юнга (55 ГПа)

показав сплав Ti—35,3Nb—5,1Ta—7,1Zr. За даними [15], сплав Ti—32Nb—6Zr має високу міцність (820 МПа) з модулем Юнга до 53 ГПа.

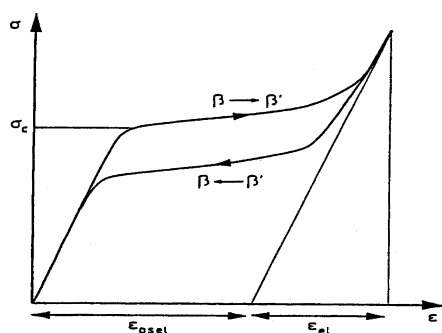


Рис. 2. Схема псевдопружної деформації внаслідок мартенситного перетворення, викликаного напруженням [17].

24Nb—4Zr—8Sn (% (мас.)) завдяки своїм відмінним механічним властивостям і біосумісності з модулем Юнга 45 ГПа [23] і чудовою міцністю. У роботі [24] вивчено механічні властивості сплавів 75Ti—(15—19)Fe—5Sn—(5—1)Mo, які показали високу міцність ($\sigma_{0,2} = 1734$ МПа) та пластичну деформацію (16,1%), модуль пружності 42,1 ГПа, добру корозійну стійкість. Проте бажаного рівня модуля пружності поки не досягнуто, оскільки на початковій ділянці їх кривих навантаження (*S*-подібні) пружні властивості визначаються силами взаємодії між атомами.

Особливості кривих навантаження інтерметаліду Ti₃Sn різного хімічного складу

На сьогодні Ti₃Sn — єдиний металевий матеріал, який за характером кривої навантаження поводить подібно до органічних і демонструє „*J*-подібну” поведінку кривої навантаження. Це встановлено нами в результаті проведення серії механічних випробувань Ti₃Sn як бінарного, так і легованого, у статичному та динамічному режимах.

Статичні механічні випробування проведені за кімнатної температури за різними схемами навантаження: вигин, розтяг, стиснення.

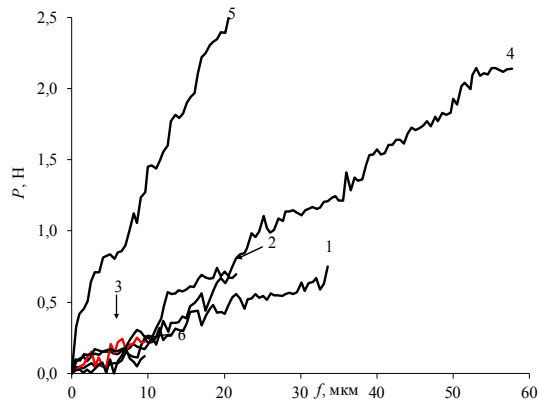
Вигин

Випробування на чотириточковий вигин були виконані на випробувальній машині “Ceramtest”. За цієї схеми навантаження в області пружної деформації реалізується схема чистого вигину, яка дозволяє точно визначати модуль пружності. Конструкція вимірювального перетворювача переміщення дозволяла визначати прогин між центральними роликami з порогом чутливості 0,2 мкм. Поріг чутливості по навантаженню складав 0,1 Н. При розмірі робочої частини зразка 2 x 2 x 40 мм поріг чутливості по напруженню становив 0,2 МПа.

Криві навантаження бінарного і легованого різними елементами інтерметаліду Ti₃Sn показано на рис. 3. Отримані діаграми були використані для розрахунку статичного модуля пружності (табл. 2). Видно, що легування алюмінієм значно підвищує модуль, тоді як диспрозій та цирконій впливають на нього незначно.

Розроблено нові сплави β -типу, що містять олово, недорогий нейтральний стабілізатор, який зменшує утворення окрихчущої ω -фази та пригнічує мартенситне перетворення, стабілізуючи β -фазу і, отже, знижує жорсткість [19—22]. Зазначені сплави демонструють надпружну поведінку, їх модуль Юнга становить 45—55 ГПа, а міцність на розрив більшу, ніж у сплаву Ti—6Al—4V. Велику увагу привернув новий сплав Ti2448 (Ti—

Рис. 3. Результати випробування на вигин інтерметаліду Ti_3Sn різного хімічного складу: 75,5Ti—24,5Sn (1), 75,4Ti—24,5Sn—0,1Dy (2), 75,2Ti—24,5Sn—0,3Dy (3), 75Ti—24Sn—1Al (4), 75Ti—22Sn—3Al (5), 73Ti—24Sn—3Zr (6).



Т а б л и ц я 2. Значення статичного модуля пружності досліджених зразків інтерметаліду Ti_3Sn

Склад сплаву, % (ат.)	Модуль пружності, ГПа
75,5Ti—24,5Sn	4,0
75,4Ti—24,5Sn—0,1Dy	6,2
75,4Ti—24,5Sn—0,3Dy	13,7
75Ti—24Sn—1Al	13,8
75Ti—22Sn—3Al	24,6
73Ti—24Sn—3Zr	13,3

Стиснення

Випробування на стиснення виконувались з наклеюванням перетворювачів переміщення на дві суміжні грані прямокутних зразків розміром 5 x 5 x 8 мм. Експерименти здійснювали на дрібно- ($d = 20$ мкм) та грубозернистому ($d = 200$ мкм) зразках інтерметаліду складу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ в режимі циклічного навантаження-розвантаження. Отримані криві навантаження наведені на рис. 4 та 5 відповідно.

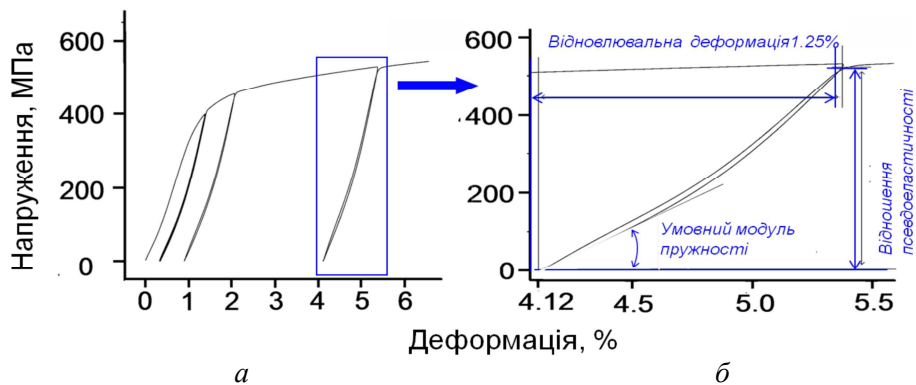


Рис. 4. Діаграма навантаження на стиснення зразків дрібнозернистого $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ (а) та збільшена ділянка одного циклу навантаження-розвантаження, що демонструє псевдопружну петлю (б).

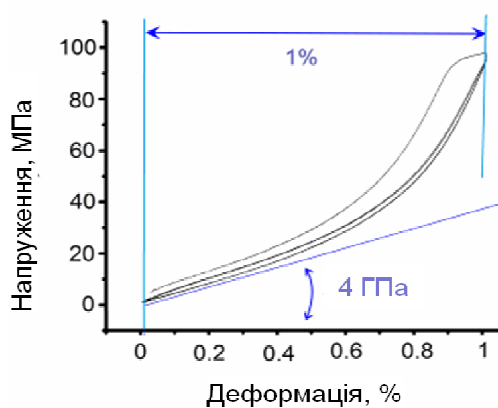


Рис. 5. Результати циклічного випробування зразків із грубозернистого матеріалу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$.

значень, що одержані за результатами ДМА (5 ГПа за кімнатної температури) [6].

Встановлено, що зміна атомного вмісту Sn близько однофазного $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ має наслідком виділення другої фази: Ti — у випадку зменшення вмісту Sn або Ti_2Sn — у випадку його збільшення [10]. Виділення другої фази приводить до подрібнення зерен Ti_3Sn і збільшення межі плину в діапазоні концентрацій Sn від 22,5 до 25,5 у відповідності до емпіричної залежності $\sigma_{0,2} = 47,15 + 54,75d^{0,5}$, де d — середній розмір зерна фази Ti_3Sn .

Розтяг

Для аналізу надпружної поведінки інтерметаліду Ti_3Sn під дією зовнішнього навантаження проведено випробування зразків на розтяг з вимірюванням деформації за прецизійною методикою. Це дозволило з великою точністю фіксувати малі зміни розмірів, аналізувати пружну ділянку навантаження і початкові стадії пластичної деформації.

На рис. 6 наведено діаграми циклічного навантаження і розвантаження за різних ступенів пластичної деформації зразків інтерметаліду Ti_3Sn нестехіометричного складу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, отриманого з йодидного та губчастого титану. З наведених даних видно, що використання більш чистої лігатури титану зменшує напруження плину інтерметаліду.

Навантаження і подальше розвантаження зразка до деформації, що відповідає перегину на діаграмі, демонструють практично повне відновлення форми. Вище точки перегину починається пластична деформація. На границі плинності, де залишкова деформація $\epsilon_p = 0,2\%$ ($\sigma_{0,2} = 65$ МПа), псевдопружна складова сягає $\epsilon_{пп} = 0,5\%$. Зі збільшенням ступеня деформації після розвантаження фіксується суттєва залишкова деформація. Спостережені криві навантаження—деформація відрізняються від відомих S-подібних кривих, характерних для надпружних сплавів, схильних до викликаного напруженням мартенситного перетворення. Натомість вони мають форму J-подібної кривої навантаження надпружних органічних матеріалів.

Для дрібнозернистих матеріалів нахил кривої на початковій ділянці складав 28 ГПа і не залежав від попередніх циклів навантаження-розвантаження. Зауважимо, що модуль пружності, визначений методом динамічного механічного аналізу (ДМА) за кімнатної температури, дорівнює 29 ГПа. Тобто значення, отримані двома експериментальними методами, збігаються. Модуль пружності грубозернистого сплаву набагато нижчий (4 ГПа) та близький до

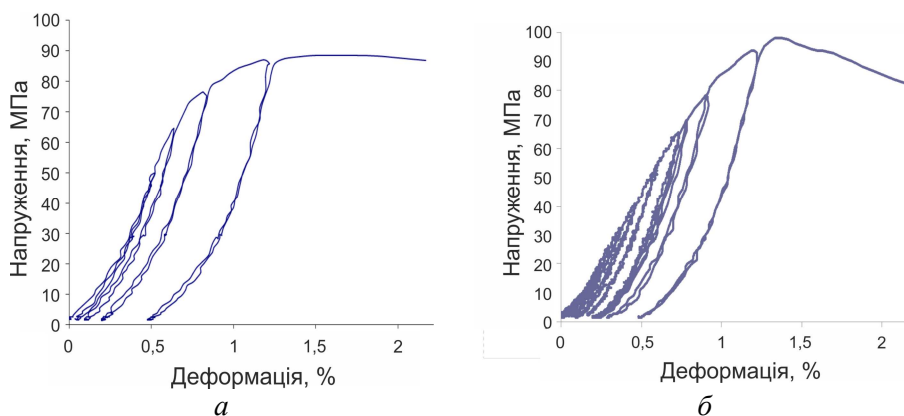


Рис. 6. Результати циклічних випробувань на розтяг матеріалу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, отриманого з йодидного (а) та губчастого (б) титану.

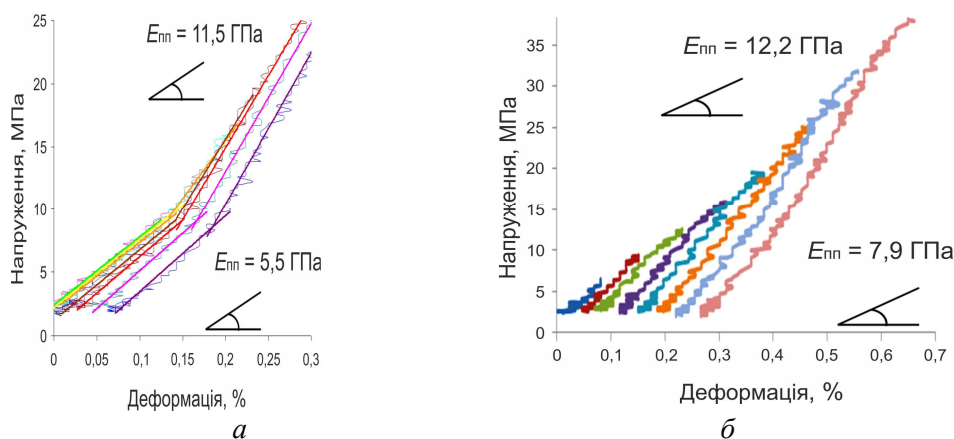


Рис. 7. Початкова ділянка кривих псевдопружної деформації $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, отриманого з йодидного (а) та губчастого (б) титану.

На рис. 7 зображено початкові ділянки діаграм навантаження, наведених на рис. 6. Видно, що на початковій ділянці ефективний модуль псевдопружності найменший і дорівнює 5,5 ГПа для йодидного титану та 7,9 ГПа для губчастого. Зі збільшенням навантаження спостерігається перегин на відповідних діаграмах, який формально характеризується зростанням ефективного модуля до $E = 11,5$ ГПа для йодидного та до $E = 12,2$ ГПа для губчастого титану. Точка перегину на кривих вказує на зміну механізму розповсюдження псевдопружних двійників. Важливо, що на першій стадії, яка відповідає початковій стадії мікродеформації, пластична деформація після розвантаження відсутня, в той час як після перегину має місце мала залишкова деформація. З огляду на форму гістерезиса напруження—деформація і враховуючи, що матеріал демонструє псевдопружність нижче температури перетворення, вважаємо, що причиною псевдопружності інтерметаліду може бути переорієнтація двійників.

Отже, результати статичних випробувань свідчать про те, що „високомодульна” ділянка на кривій навантаження відсутня, натомість ця крива має „J-подібний” характер.

Динамічний механічний аналіз

У роботі [5] за допомогою динамічного механічного аналізу в умовах циклічного деформування зразка за схемою триточкового вигину з амплітудою деформації 10^{-4} і частотою 1 Гц при нагріванні та охолодженні зі швидкістю 2 К/хв в температурному діапазоні 173—523 К визначено температурні залежності модуля пружності та здатності до демпфування інтерметаліду Ti_3Sn стехіометричного та нестехіометричного $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ складів (рис. 8). Зразки випробували у трьох станах: литі, загартовані у воду та охолоджені з піччю. У табл. 3 наведено мінімальні значення модуля пружності та значення модуля пружності за кімнатної температури для зразків інтерметаліду цих складів, отриманих трьома методами. Зрозуміло, що термічна історія зразків впливає на їх структуру, яка, в свою чергу, визначає величину модуля. Дійсно, залежно від умов приготування значення модуля змінюються в діапазоні 22—42 МПа.

Температурна залежність модуля пружності і здатності до демпфування грубозернистого $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ (рис. 9) свідчить про значне зниження модуля пружності у порівнянні з дрібнозернистим $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ — мінімальне його значення сягає 4 ГПа за температури перетворення та 5 ГПа за кімнатної температури [6]. За цих температур також спостерігається надзвичайно висока здатність до демпфування $Q^1 = 0,25$.

На рис. 10 наведено залежності модуля пружності від температури, визначені методом ДМА, для інтерметаліду складу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, в якому атоми Ti або Sn частково заміщені на Zr або Al відповідно. Видно, що модуль пружності інтерметаліду, легованого Al та Zr, змінюється з температурою подібно до бінарного $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. Домішки Zr та Al підвищують модуль пружності до 39 ГПа для $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{21,5}\text{Al}_3$ та до 16 ГПа для $\text{Ti}_{72,5}\text{Sn}_{24,5}\text{Zr}_3$

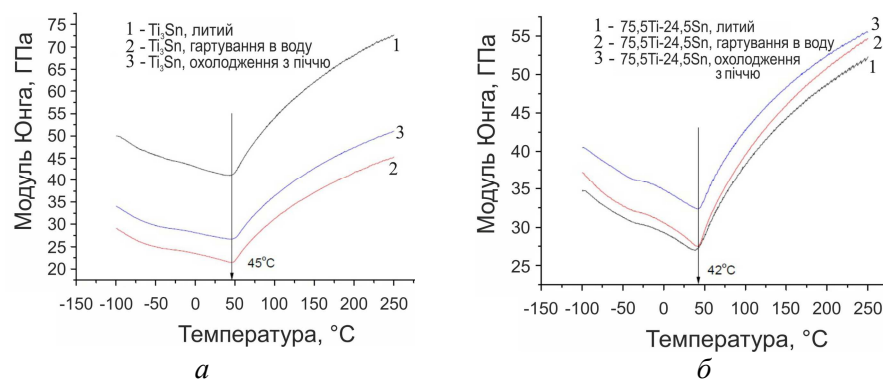


Рис. 8. Результати ДМА литих та термооброблених зразків стехіометричного (а) та нестехіометричного (б) Ti_3Sn складу $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$.

Т а б л и ц я 3. Модуль Юнга Ti_3Sn та $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ у литому стані (1), після загартування в воду (2) та після охолодження з піччю (3) [5]

Модуль Юнга, ГПа	Ti_3Sn			$\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$		
	1	2	3	1	2	3
E_{20}	42	22,5	27	28,1	29,25	33,75
$E_{\min}$	40	22	26,5	27	28	32

за температури прямого перетворення (279 та 293 К відповідно), тоді як подвійний $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ демонструє дуже низький модуль пружності

близько 4 ГПа. Натомість здатність до демпфування зменшується зі збільшенням вмісту легуючих елементів [11].

Узагальнені результати визначення здатності до демпфування Q^{-1} та модуля пружності E за кімнатної температури за методом ДМА для грубозернистих сплавів на основі інтерметаліду Ti_3Sn , легованих різною кількістю Zr і Al, наведені в табл. 4. Модуль пружності підвищується зі збільшенням вмісту елементів заміщення.

У роботі [10] під час резонансних коливань зразків Ti_3Sn вперше для литих однофазних матеріалів спостерігали сильні нелінійні ефекти (асиметричність резонансної кривої, залежність частоти резонансу від напрямку зміни частоти збурення), характерні для матеріалів з площинними мезодефектами. Було встановлено зменшення резонансної частоти коливань консольно закріпленого зразка від 450 до 300 Гц зі збільшенням амплітуди максимальних циклічних деформацій ϵ_{max} від $2 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-4}$. Це відповідає зменшенню вдвічі (від 6 до 3 ГПа) уявного модуля Юнга E^* , розрахованого за резонансною частотою з використанням формул теорії пружності (рис. 11, а), однак здатність до демпфування практично не залежала від ϵ_{max} . На графіку залежності уявного модуля Юнга E^* від кількості циклів коливань на деяких фіксованих рівнях ϵ_{max} (рис. 11, в) видно, що після збільшення амплітуди деформації значення E^* зменшуються впродовж $\sim 10^5$ циклів коливань (~ 200 с), але згодом стабілізуються. Це зменшення, однак, є малим у порівнянні з загальним падінням значень E^* за умови підвищення амплітуди деформації.

Загальні залежності внутрішнього тертя Q^{-1} і уявного модуля Юнга E^* від частоти, виміряні за кімнатної температури різними методами, свідчать, що механічне демпфування зменшується з частотою, натомість уявний модуль Юнга загалом збільшується, хоча ця залежність не є монотонною (рис. 11, в).

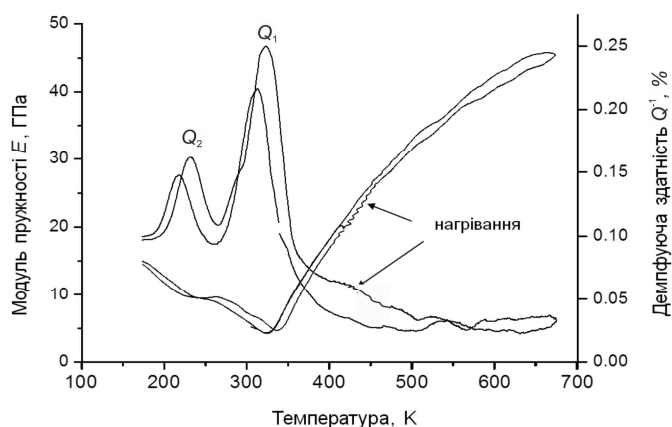


Рис. 9. Температурні залежності модуля пружності та здатності до демпфування грубозернистого $Ti_{75,5}Sn_{24,5}$, виміряні методом ДМА.

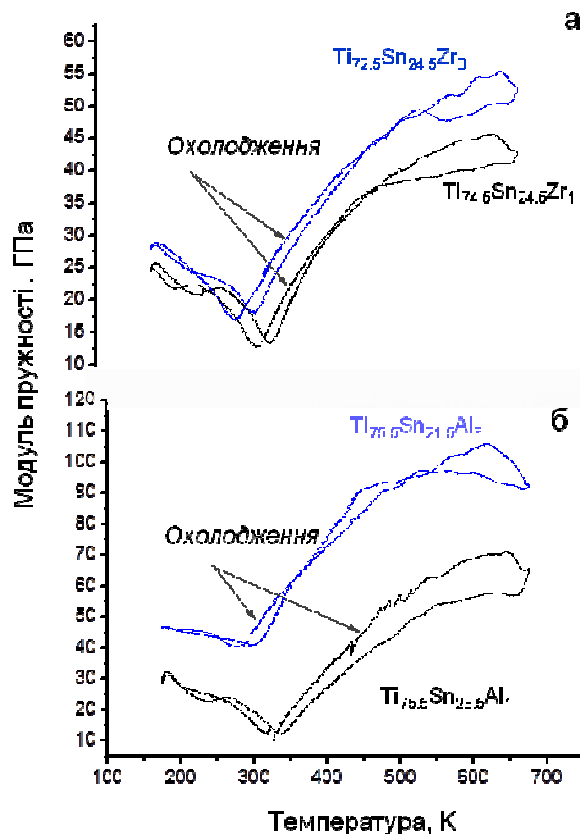


Рис. 10. Температурні залежності модулів пружності сплавів $\text{Ti}_{74.5}\text{Sn}_{24.5}\text{Zr}_1$, $\text{Ti}_{72.5}\text{Sn}_{24.5}\text{Zr}_3$ (а) та $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{23.5}\text{Al}_1$, $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{21.5}\text{Al}_3$ (б).

Т а б л и ц я 4. Здатність до демпфування Q^{-1} та модуль пружності E бінарного $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24.5}$ та матеріалів, легованих Zr і Al

Склад	$Q^{-1}_{\text{max}}, \%$	$E, \text{ГПа}$
$\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24.5}$	25	4
$\text{Ti}_{74.5}\text{Sn}_{24.5}\text{Zr}_1$	7	11
$\text{Ti}_{72.5}\text{Sn}_{24.5}\text{Zr}_3$	4	16
$\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{23.5}\text{Al}_1$	7	10
$\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{21.5}\text{Al}_3$	4	40

жами зерен, мікротріщинами, іншими межами двійників). У той же час збільшення частоти коливань може спричиняти зменшення об'єму матеріалу, який зазнає перетворення за один цикл, що призводить до зменшення здатності до демпфування і підвищення модуля пружності.

Фізичні причини, відповідальні за особливу механічну поведінку дослідженого класу матеріалів, розглянуті нами в роботах [7—9]. Вони зумовлені фазово-структурним станом дослідженого матеріалу та особливостями структурних перебудов, які відбуваються під час деформування.

У роботі [9] висунуто припущення, що псевдопружна поведінка мартенситного Ti_3Sn , а також висока здатність до демпфування і низький уявний модуль Юнга є наслідком оборотного руху меж між двійниками і/або переорієнтації двійників під дією прикладених напружень і їхньої взаємодії з перешкодами (ме-

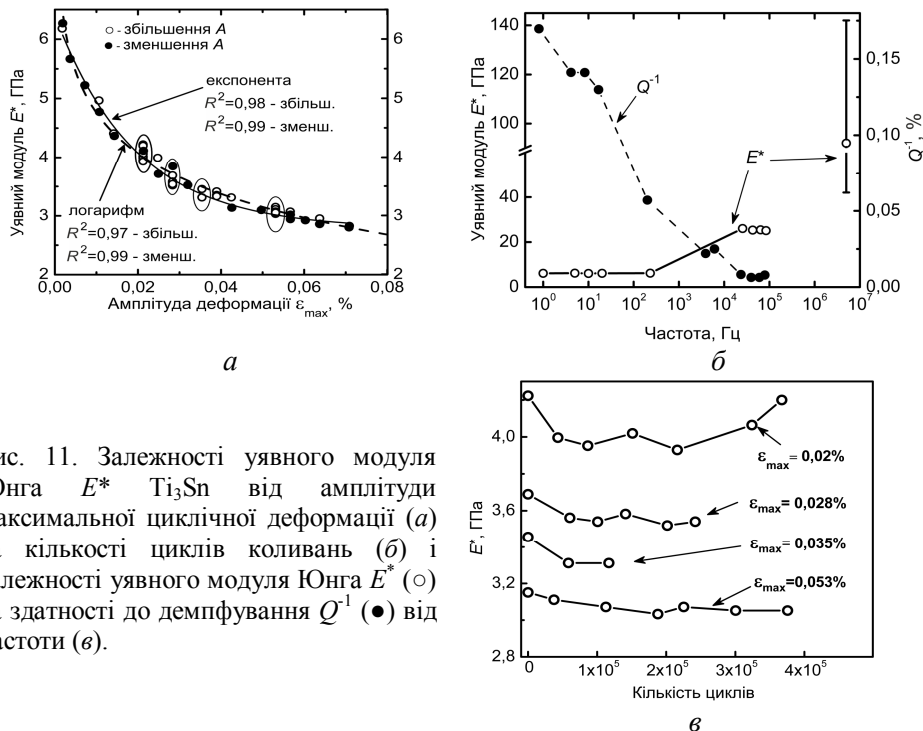


Рис. 11. Залежності уявного модуля Юнга E^* Ti_3Sn від амплітуди максимальної циклічної деформації (а) та кількості циклів коливань (б) і залежності уявного модуля Юнга E^* (○) та здатності до демпфування Q^{-1} (●) від частоти (в).

За результатами цих робіт 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 $T = 330$ К. Поява додаткових рефлексів на рентгенограмі свідчить про зниження симетрії, яке викликане перебігом зворотного перетворення з гексагональної в орторомбічну фазу. Була визначена кристалічна структура мартенситної фази $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$. Мартенситна фаза має орторомбічну структуру $Cmcm$, група симетрії № 63, параметри ґратки $a = 0,585$ нм, $b = 1,034$ нм, $c = 0,475$ нм, густина $6,051$ г/см³. Також встановлено орієнтаційне співвідношення між орторомбічною та гексагональною фазами $(110)_{\text{ortho}} \parallel (100)_{\text{hex}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{ortho}} \parallel \langle 001 \rangle_{\text{hex}}$. Методом ТЕМ виявлено, що мартенситна фаза має двійникову самоакомодовану мікроструктуру (рис. 12). Визначено, що двійники в $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$ мають ширину порядку 10 нм та площину двійникування (110) , яка відповідає площині дзеркальної симетрії (100) аустенітної гексагональної фази. Обчислено деформацію Бейна, зумовлену мартенситним перетворенням в $\text{Ti}_{75,5}\text{Sn}_{24,5}$, та показано наявність інваріантної (габітусної) площини. Перетворення з гексагональної в орторомбічну фазу супроводжу-

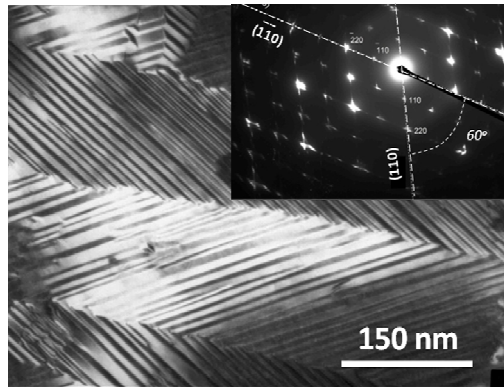


Рис. 12. ТЕМ зображення самоакомодованої ієрархічної двійникової мартенситної мікроструктури однофазного Ti_3Sn [7].

ється 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%.

Напрямок майбутніх досліджень передбачає аналіз структурної чутливості модуля пружності, дослідження впливу легування на параметри двійникової структури, фрактальної природи двійникової структури та її вплив на “ J -подібну” поведінку. Вирішення цих та низки інших проблем дозволить поглибити знання про механізми отриманих ефектів та розширити номенклатуру сплавів цього класу.

Робота виконана в рамках відомчої тематики НАН України № III-8-23 “Дослідження механізмів релаксації напружень в матеріалах, схильних до фазових перетворень під дією пружних або пластичних деформацій” (Державний реєстраційний номер роботи 0123U100609).

Список літератури

1. Корнилов И.И., Нартова Т.Т. Жаропрочность сплавов системы титан—олово. *Изв. АН СССР, ОТН*. 1960. № 5. С. 133—136.
2. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. Москва: Металлургия, 1970. 320 с.
3. Hashimoto T., Nakamura M., Takeuchi S. Plastic deformation of Ti_3Sn . *Mater. Trans. JIM*. 1990. Vol. 31. P. 195—199. doi: org/10.2320/matertrans1989.31.195
4. Wong C.R., Fleischer R.L. Low frequency damping and ultrasonic attenuation in Ti_3Sn -based alloys. *J. Mater. Res.* 1994. Vol. 9. P. 1441—1448. doi: org/10.1557/JMR.1994.1441
5. Bulanova M., Podrezov Yu., Fartushna Yu. Phase composition, structure and mechanical properties of Ti—Dy—Si—Sn alloys. *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. P. 435—443. doi:org/10.1016/j.intermet.2005.08.004
6. Vdovychenko O.V., Bulanova M.V., Fartushna Yu.V., Shcheretsky A.A. Dynamic mechanical behavior of intermetallide Ti_3Sn . *Scr. Mater.* 2010. Vol. 62. P. 758— 761. doi: org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.036
7. Ivanova O., Karpets M., Yavari A.R., Georgarakis K., Podrezov Yu. *In situ* X-Ray diffraction study of the phase transition in the non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn . *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 582. P. 360—363. doi: org/10.1016/j.jallcom.2013.07.198
8. Ivanova O., Yavari A.R., Georgarakis K., Podrezov Yu. Room-temperature strain recovery into non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn . *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 617. P. 34—38. doi: org/10.1016/j.jallcom.2014.03.195
9. Ivanova O.M. Analysis of the transformation strain associated with the hexagonal-to-orthorhombic transition in Ti_3Sn . *Электронная микроскопия и прочность материалов*. 2014. Вып. 20. С. 83—92.
10. Vdovychenko O., Ivanova O., Podrezov Yu., Bulanova M., Fartushna Yu. Mechanical behavior of homogeneous and nearly homogeneous Ti_3Sn : Role of composition and microstructure. *Mater. Des.* 2017. Vol. 125. P. 26—34. doi: org/10.1016/j.matdes.2017.03.074.
11. Ivanova O., Shcheretsky O., Podrezov Yu., Karpets M. Young's modulus and damping capacity of Ti_3Sn intermetallic compound with 1% (at.) and 3% (at.) of Zr and Al additions. *Mater. Sci. Eng. A*. 2017. Vol. 683. P. 252—255. https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.12.030
12. Biomechanics of Soft Tissues Principles and Applications / Ed. Adil Al-Mayah. 2014. CRC Press Taylor & Francis Group. 169 p. http://www.crcpress.com
13. Stoppa M., Chiolerio A., Sensors A. Wearable electronics and smart textiles. *A Critical Rev.* 2014. Vol. 14. P. 11957—11992. doi: 10.3390/s140711957
14. Jang K. Self-assembled three dimensional network designs for soft electronics. *Nat. Commun.* 2017. doi: 10.1038/ncomms7566
15. Khang D.Y., Jiang H.Q., Huang Y., Rogers J.A. Stretchable form of single-crystal silicon for hig-performance helectronics on rubber substrates. *Science*. 2006. Vol. A 311. P. 208—212. doi: 10.1126/science.1121401

16. Ma Y., Feng X., Rogers J.A., Huang Y., Zhang Y. Design and application of 'J-shaped' stress-strain behavior in stretchable electronics: A review. *Lab. Chip.* 2017. Vol. 17. P. 1689—1704. doi: 10.1039/c7lc00289k
17. Anene F.A., Aiza Jaafar C.N., Zainol I., Azmah Hanim M.A., Suraya M.T. Biomedical materials: A review of titanium based alloys. *Proc. Inst. Mech. Eng., Part C: J. Mech. Eng. Sci.* 2021. Vol. 235. P. 3792—3805. doi: org/10.1177/0954406220967694
18. Biesiekierski A., Lin J., Munir K., Ozan S., Li Y., Wen C. An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time. *Sci. Rep.* 2018. Vol. 8. P. 5737. doi: org/10.1038/s41598-018-24155-y
19. Torres-Sánchez C., Wang J., Norrito M., Zani L., Conway P.P. Addition of Sn to TiNb alloys to improve mechanical performance and surface properties conducive to enhanced cell activity. *Mater. Sci. Eng. C.* 2020. Vol. 115. P. 110839. doi: org/10.1016/j.msec.2020.110839
20. Hanada S., Masahashi N., Semboshi S., Jung T.K. Low Young's modulus of cold groove-rolled β -Ti—Nb—Sn alloys for orthopedic applications. *Mater. Sci. Eng. A.* 2021. Vol. 802. P. 140645. doi: org/10.1016/j.msea.2020.140645
21. Azmat A., Tufail M., Chandio A.D. Synthesis and characterization of Ti—Sn alloy for orthopedic applications. *Materials.* 2021. Vol. 14. P. 7660. doi: org/10.3390/ma14247660
22. Li P., Zhang H., Tong T., He Z. The rapidly solidified β -type Ti—Fe—Sn alloys with high specific strength and low elastic modulus. *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 786. P. 986—994. doi: org/10.1016/j.jallcom.2019.01.346
23. Yang Y., Guo X., Dong Z. Effect of Nb on microstructure and mechanical properties of Ti—xNb—4Zr—8Sn alloys. *Mater. Sci. Eng. A.* 2021. Vol. 825. P. 141741. doi: org/10.1016/j.msea.2021.141741
24. Li P., Ma X., Jia Y., Meng F., Tang L., He Zh. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified β -Type Ti—Fe—Sn—Mo alloys with high specific strength and low elastic modulus. *Metals.* 2019. Vol. 9. P. 1135. doi: 10.3390/met9111135

References

1. Kornilov, I. I., Nartova, T. T. (1960). Heat resistance of alloys of the titanium-tin system. *Izv. AN SSSR, OTN*, No. 5, pp. 133—136 [in Russian].
2. Bai, A. S., Lainer, D. I., Slesareva, E. N., Tsypin, M. I. (1970). Oxidation of titanium and its alloys. *Moskva: Metallurgiya*, 320 p. [in Russian].
3. Hashimoto, T., Nakamura, M., Takeuchi, S. (1990). Plastic deformation of Ti_3Sn . *Mater. Trans. JIM*, Vol. 31, pp. 195—199. doi: org/10.2320/matertrans1989.31.195
4. Wong, C. R., Fleischer, R. L. (1994). Low frequency damping and ultrasonic attenuation in Ti_3Sn -based alloys. *J. Mater. Res.*, Vol. 9, pp. 1441—1448. doi: org/10.1557/JMR.1994.1441
5. Bulanova, M., Podrezov, Yu., Fartushna, Yu. (2006). Phase composition, structure and mechanical properties of Ti—Dy—Si—Sn alloys. *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 435—443. doi: org/10.1016/j.intermet.2005.08.004
6. Vdovychenko, O. V., Bulanova, M. V., Fartushna, Yu. V., Shcheretsky, A. A. (2010). Dynamic mechanical behavior of intermetallic Ti_3Sn . *Scr. Mater.*, Vol. 62, pp. 758—761. doi: org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.036
7. Ivanova, O., Karpets, M., Yavari, A. R., Georgarakis, K., Podrezov, Yu. (2014). *In situ* X-Ray diffraction study of the phase transition in the non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn . *J. Alloys Compd.*, Vol. 582, pp. 360—363. doi: org/10.1016/j.jallcom.2013.07.198
8. Ivanova, O., Yavari, A. R., Georgarakis, K., Podrezov, Yu. (2014). Room-temperature strain recovery into non-stoichiometric intermetallic compound Ti_3Sn . *J. Alloys Compd.*, Vol. 617, pp. 34—38. doi: org/10.1016/j.jallcom.2014.03.195
9. Ivanova, O. M. (2014). Analysis of the transformation strain associated with the hexagonal-to-orthorhombic transition in Ti_3Sn . *Elektronnaya mikroskopiya ta mitsnist materialiv*, Iss. 20, pp. 83—92.
10. Vdovychenko, O., Ivanova, O., Podrezov, Yu., Bulanova, M., Fartushna, Yu. (2017). Mechanical behavior of homogeneous and nearly homogeneous Ti_3Sn : Role of composition and microstructure. *Mater. Des.*, Vol. 125, pp. 26—34. doi: org/10.1016/j.matdes.2017.03.074
11. Ivanova, O., Shcheretsky, O., Podrezov, Yu., Karpets, M. (2017). Young's modulus and damping capacity of Ti_3Sn intermetallic compound with 1 at% and 3 at% of Zr and Al additions. *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 683, pp. 252—255. doi: org/10.1016/j.msea.2016.12.030
12. *Biomechanics of Soft Tissues Principles and Applications* / Ed. Adil Al-Mayah (2014). CRC Press Taylor & Francis Group. 169 p. <http://www.crcpress.com>

13. Stoppa, M., Chiolerio, A., Sensors, A. (2014). Wearable electronics and smart textiles: A Critical Rev., Vol. 14, pp. 11957—11992. doi: 10.3390/s140711957
14. Jang, K. (2017). Self-assembled three dimensional network designs for soft electronics. Nat. Commun. doi: 10.1038/ncomms7566
15. Khang, D. Y., Jiang, H. Q., Huang, Y., Rogers, J. A. (2006). Stretchable form of single-crystal silicon for high-performance electronics on rubber substrates. Science, Vol. A 311, pp. 208—212. doi: 10.1126/science.1121401
16. Ma, Y., Feng, X., Rogers, J. A., Huang, Y., Zhang, Y. (2017). Design and application of 'J-shaped' stress-strain behavior in stretchable electronics: A review. Lab Chip., Vol. 17, pp. 1689—1704. doi: 10.1039/c7lc00289k
17. Anene, F. A., Aiza Jaafar, C. N., Zainol, I., Azmah Hanim, M. A., Suraya, M. T. (2021). Biomedical materials: A review of titanium based alloys. Proc. Inst. Mech. Eng., Part C: J. Mech. Eng. Sci., Vol. 235, pp. 3792—3805. doi: org/10.1177/0954406220967694
18. Biesiekierski, A., Lin, J., Munir, K., Ozan, S., Li, Y., Wen, C. (2018). An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time. Sci. Rep., Vol. 8, pp. 5737. doi: org/10.1038/s41598-018-24155-y
19. Torres-Sánchez, C., Wang, J., Norrito, M., Zani, L., Conway, P. P. (2020). Addition of Sn to TiNb alloys to improve mechanical performance and surface properties conducive to enhanced cell activity. Mater. Sci. Eng. C., Vol. 115, pp. 110839. doi: org/10.1016/j.msec.2020.110839
20. Hanada, S., Masahashi, N., Semboshi, S., Jung, T. K. (2021). Low Young's modulus of cold groove-rolled β -Ti—Nb—Sn alloys for orthopedic applications. Mater. Sci. Eng. A, Vol. 802, pp. 140645. doi: org/10.1016/j.msea.2020.140645
21. Azmat, A., Tufail, M., Chandio, A. D. (2021). Synthesis and characterization of Ti—Sn alloy for orthopedic applications. Materials, Vol. 14, pp. 7660. doi: org/10.3390/ma14247660
22. Li, P., Zhang, H., Tong, T., He, Z. (2019). The rapidly solidified β -type Ti—Fe—Sn alloys with high specific strength and low elastic modulus. J. Alloys Compd., Vol. 786, pp. 986—994. doi: org/10.1016/j.jallcom.2019.01.346
23. Yang, Y., Guo, X., Dong, Z. (2021). Effect of Nb on microstructure and mechanical properties of Ti—Nb—4Zr—8Sn alloys. Mater. Sci. Eng. A, Vol. 825, pp. 141741. doi: org/10.1016/j.msea.2021.141741
24. Li, P., Ma, X., Jia, Y., Meng, F., Tang, L., He, Zh. (2019). Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified β -Type Ti—Fe—Sn—Mo alloys with high specific strength and low elastic modulus. Metals, Vol. 9, pp. 1135. doi: 10.3390/met9111135

Abnormal superelasticity of intermetallic Ti_3Sn : a brief overview

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

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine, Kyiv

*E-mail: yupodrezov@ukr.net

In recent years, intensive research has been conducted to development materials with biocompatible mechanical behavior for use in transplantology. Particular attention is paid to the improvement of β - and $\alpha+\beta$ titanium alloys alloyed with other metals. However, a literature review has shown that a characteristic feature of biological tissues is a J-shaped load curve, while most superelastic metallic materials have S-shaped load curve. In addition, known titanium alloys have elastic characteristics higher than those of bone tissue. The review presents results that demonstrate that the Ti_3Sn -based alloys developed by the authors are an exception, exhibiting unusual mechanical behavior, namely a J-shaped load curve. In addition, unlike known titanium alloys, Ti_3Sn -based alloys have elastic characteristics close to those of biological tissues. Depending on the composition and microstructure, their elastic modulus varies in the range of 4—40 GPa. This behavior was established for the binary intermetallic $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24.5}$ and alloys based on it, doped with Zr, Al, and Dy. The lowest value of 4 GPa is demonstrated by the intermetallic $\text{Ti}_{75.5}\text{Sn}_{24.5}$. The presented results are confirmed by quasi-static bending, compression and tensile tests, as well as by methods of dynamic mechanical analysis and resonant ultrasonic spectroscopy, which demonstrates the reproducibility of the effect. A decrease in the apparent modulus of elasticity with increasing load was also found, which, however, was completely reversible. The physical reasons for this behavior are phase-structural rearrangements during deformation, associated with the martensitic transformation from the hexagonal P63/mmc to the orthorhombic Cmc₂m phase, which has a twinned self-accommodated microstructure. The direction of future research is determined.

Keywords: intermetallics, mechanical behavior, elasticity.

