

Міністерство освіти і науки України

Шифр

Титан_1

**Механізми формування композитного
матеріалу Fe-Ti**

2019

АНОТАЦІЯ

В роботі приведені результати дослідження механізмів формування композитного матеріалу, отриманого шляхом спікання з порошків заліза і титану. Спікання проводилося в режимі термоцикування в області поліморфних перетворень заліза (910°C) і титану (882°C). Показано, що відпалювання порошків заліза і титану в режимі термоцикування в інтервалі температур поліморфних перетворень вихідних матеріалів ($850\text{-}950^{\circ}\text{C}$) забезпечує утворення твердого розчину Ti в $\alpha\text{-Fe}$. На границі зерен заліза з титаном утворюються інтерметалідні фази FeTi та Fe_2Ti , які виступають лімітуючим фактором дифузії атомів титану в зерна заліза, і самі ж приводять до зменшення швидкості утворення інтерметалідів.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ЗАЛІЗО-ТИТАН.	
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	5
1.1. Структура і властивості титану та заліза. Аналіз діаграми стану.....	5
1.2. Технологія отримання виробів з порошків	9
1.3. Процеси, що відбуваються при спіканні порошків системи Fe-Ti	10
Розділ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	14
2.1. Отримання композитів системи Fe-Ti.....	14
2.2. Фазовий склад системи Fe-Ti.....	16
2.3. Дослідження механізму процесу спікання методом металографії	18
2.4. Дослідження механізмів формування сплаву композитного матеріалу Fe-Ti методом γ - резонансної спектроскопії	23
ВИСНОВКИ.....	28
ЛІТЕРАТУРА.....	29

ВСТУП

Сплави системи Fe–Ti набули широкого застосування в області конструкційних матеріалів, в першу чергу завдяки особливим фізико-механічним властивостям, поскільки титан, утворюючи тверді розчини із залізом, є більш активним заміщуючим елементом, ніж широко використовувані Ni, Mo, Cr. При нормальних і високих температурах, тверді розчини на основі титану дозволяють забезпечити велику міцність, достатню пластичність і в'язкість, зберігаючи стійкість проти дії агресивних середовищ, а також мають деякі спеціальні властивості, що у поєднанні з високою питомою міцністю робить їх незамінним конструкційним матеріалом [1]. Іншим напрямом використання сплавів на основі Fe–Ti є поглинання та акумуляція водню [2].

Успішно розвиваються і знаходять широке застосування в сфері конструкційних матеріалів сплави системи Fe–Ti, які одержуються методами порошкової металургії. Наявність у системі Fe–Ti двох інтерметалідних сполук FeTi і Fe₂Ti, дає можливість також вести спікання при наявності рідкої фази, що при певних умовах дозволяє інтенсифікувати цей процес і добитися підвищеної щільності кінцевого виробу [3]. Вироби з порошків не поступаються за механічними та хімічними властивостями литим аналогам, а в багатьох випадках їх перевершують. Крім того, вироби порошкової металургії є більш економічно вигідними.

Аналіз літературних даних показав, що вивченню залізо-титанових сплавів, отриманих спіканням в режимі термоцикування, приділено дуже мало уваги (дослідження в основному обмежувались зразками, отриманими в режимі ізотермічного спікання [4, 5, 6]). Однак відомо, що процес термоцикування в області поліморфного перетворення прискорює процес дифузії і активізує процес спікання [7, 8].

Тому, метою роботи було дослідження механізмів формування композитного матеріалу Fe – Ti при термоцикуванні в області поліморфного перетворення Ti і Fe (850-950°C).

РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ЗАЛІЗО-ТИТАН. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Структура і властивості титану та заліза. Аналіз діаграми стану

Титан (Ti), (порядковий номер 22 та атомною масою 47,9), розміщений в четвертій групі періодичної системи і належить до перехідних елементів з недобудованою 3d електронною оболонкою.

Точка плавлення титану рівна 1668°C. Титан погано проводить тепло та має значний електроопір.

Може існувати в двох алотропних модифікаціях – низькотемпературній - α і високотемпературній - β . Модифікація α -Ti має гексагональну кристалічну ґратку (при 25°C $a = 0,295111$ нм, $c = 0,468483$ нм, $c/a = 1,5873$). Відношення c/a трохи менше величини 1,633, характерної для гексагональної щільно упакованої структури. Густина титану при $25 \pm 2^\circ\text{C}$ складає 4,505 г/см³. При підвищенні температури значення параметри елементарної комірки лінійно зростають.

Температура поліморфного перетворення α - β в йодидному титані становить 882,5 °C. При температурі вище 882,5°C стабільна β -модифікація Ti, яка має об'ємцентровану кубічну структуру (густина при 900 °C - 4,319 г/см³), $t_{\text{плав}} = 1668^\circ\text{C}$.

Детальніша інформація про титан і його сплави представлена в довіднику[9].

Ферум (Fe), (порядковий номер елемента 26 та атомною масою 55,847), розміщений в четвертій групі періодичної системи d-елемент.

Густина його 7,86 т/м³; температура плавлення 1538°C, температура кипіння 2862°C. Залізо досить пластичне. Воно легко кується, штампується, витягується в дріт і вальцюється в тонкі листи, легко намагнічується і розмагнічується. Вище температури Кюрі (770°C) втрачає феромагнітні властивості. До температури 912°C існує в алотропній модифікації α -заліза з

об'ємноцентрованою кубічною кристалічною ґраткою, за вищої температури — γ -заліза із гранецентрованою кубічною ґраткою, вище 1394°C знову змінює тип ґратки на об'ємноцентровану кубічну (δ -залізо).

Модифікації заліза розрізняються типом кристалічної решітки, питомим об'ємом, теплоємністю, магнітними і механічними властивостями, і розчинністю в них вуглецю.

Вплив титану на властивості залізовуглецевих сплавів розглянуто в [10].

При розгляді взаємодії титану з іншими елементами періодичної системи слід в першу чергу врахувати співвідношення атомних розмірів і кристалічну структуру будову зовнішніх електронних оболонок їх атомів [11]. Взаємодія титану з елементами періодичної системи і класифікація діаграм стану титанових сплавів були досліджені з різних точок зору [12, 13].

Сплави на основі Fe-Ti було детально розглянуто в [14, 15]. Критична оцінка систем сплавів Fe – Ni, Fe – Ti та Fe – Ni – Ti проведена в [16]. Зокрема, було проаналізовано наукову літературну з акцентом на фазовий склад та фазові рівноваги, термохімічні та дифузійні дані, а також ab initio атомістичні розрахунки. Також представлено обговорення наявних на момент написання статті термодинамічних оцінок типу CALPHAD, та пропонуються нові експериментальні дослідження, необхідні для вирішення невизначених та суперечливих даних.

Розглянемо конкретніше діаграму стану Fe-Ti (рис.1.1) [17, 18, 19, 20, 21].

В системі є дві евтектики:

- $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{Ti}$ за температури 1298°C і концентрації 16% ат. Fe 84% ат. Ti;
- $\beta\text{-Ti} + \text{FeTi}$ за температури 1085°C і концентрації 71% ат. Fe 29% ат. Ti.

Максимальна розчинність титану в $\alpha\text{-Fe}$ складає близько 8%. При зниженні температури розчинність падає до 2,9 при 500°C . Розчинність Ti в $\gamma\text{-Fe}$ досягає максимуму за температури 1100°C і рівна 0,76% ат.

Розчинність Fe в β -Ti рівна 22% ат.; Fe знижує температуру поліморфного перетворення титану до 590°C, при якій в системі відбувається евтектоїдне перетворення.

Сполука Fe_2Ti утворюється конгруентно при температурі 1427°C і має широку область гомогенності (8-10 % ат.).

Сполука $FeTi$ утворюється по перитектичній реакції і має область гомогенності близько 3 % ат.

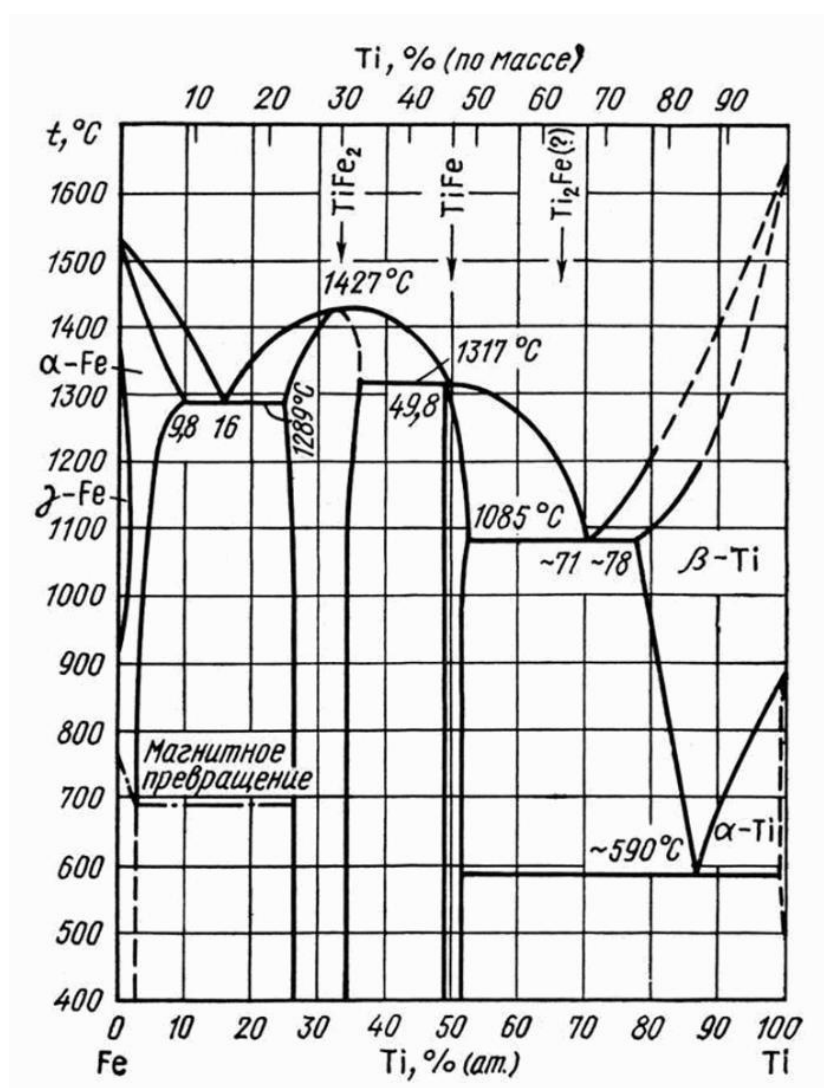


Рис. 1.1. Діаграма стану Fe-Ti.

Фаза $TiFe$ має кубічну об'ємоцентровану структуру (просторова група $Pm-3m$) з періодом ґратки $a = 0,2975$ нм [22].

Фаза $TiFe_2$ має гексагональну структуру (просторова група $R63/mmc$) з параметрами ґратки $a = 0,4785$ нм, $c=0,7799$ нм, $c/a=1,623$ [23].

Ціна виготовлення порошкових титанових сплавів є досить високою та часто виникають складності механічної обробки, що є перепороною на шляху їх широкого застосування. Однак методи порошкової металургії допускають підвищити використання металу й отримувати готові вироби для двигунів та літальних апаратів [24, 25, 26].

Інтенсивні дослідження титану та його сплавів проводяться в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова [27].

1.2. Технологія отримання виробів з порошків

Технологічний процес виготовлення виробів з готових порошків полягає в наступних операціях [28, 29]:

- 1) приготування шихти (суміші порошків заданого складу);
- 2) пресування шихти;
- 3) спікання;
- 4) додаткова механічна і термічна обробка виробів.

Приготування шихти складається з дозування порошків сумішей, змішування їх і попередня обробка (з метою зміни фізичних властивостей, наприклад, пресованості, ступеня дисперсності і т.п.).

Пресування шихти проводиться на пресах в сталевих загартованих пресформах. В результаті пресування одержують напівфабрикати, які мають форму готових виробів. Розмір напівфабрикатів розраховується з урахуванням деформацій, які виникають в наслідок наступних операцій.

Спікання проходить при нагріві напівфабрикатів до температури нижче точки плавлення основного компоненту. В результаті спікання підвищуються механічні властивості виробів. Спікання звичайно ведеться в електричних печах опору у відновлюваному або захисному середовищі.

Додаткова обробка використовується у випадку необхідності одержання кращих механічних властивостей і точних розмірів виробів. Одержання точних розмірів досягається шляхом холодного обтиску пористих металокерамічних виробів в пресформах (так зване калібрування), а також шляхом обробки різанням. Для покращення механічних властивостей виробів їх можна піддавати термічній і хіміко-термічній обробці, наприклад, відпалу, цементації, загартуванню, як і звичайні метали.

1.3. Процеси, що відбуваються при спіканні порошків системи Fe-Ti

Кінетику дифузійних процесів, що відбуваються при спіканні порошків заліза і титану, а також твердофазні перетворення, що супроводжують спікання даної системи, детально розглянуто в [3].

В статті [30] описані об'ємні зміни, що проходять при спіканні пресовок з сумішей порошків титану і заліза при різних температурах. Досліджувалися два типи зразків складу Ti - 50 ат.% Fe. В першому типі суміші питома поверхня порошків титану була 6,7 м²/г, а заліза 0,1 м²/г. В другому – Ti – 6,7 м²/г, Fe – 2,5 м²/г. Зазначено, що при спіканні даних сумішей при температурах вище евтектичної може проявитися ефект контактного плавлення. Плівка рідкої фази навіть в малих кількостях може викликати різке прискорення дифузійно-контрольованої реакції між твердими речовинами, а також виконати значний вплив на процеси ущільнення при спіканні. Встановлено, що час наявності рідкої фази залежить від дисперсності використаних порошків: чим вони дисперсніші, тим коротший час. Наявність рідкої фази здійснює більший вплив на процеси спікання в зразках з більш грубих порошків, ніж з більш дрібних, тому що в дрібнодисперсних процеси спікання в більшості визначається твердофазною взаємодією. В статті зроблено висновки, що:

- спікання за температур нижчих евтектичної супроводжується усадкою зразків, і процеси спікання в основному визначаються дисперсністю вихідних порошків;
- спікання за температур вищих евтектичної приводить до збільшення розмірів зразків, величина якого залежить від дисперсності вихідних порошків.

Вище вказані факти пояснюються впливом гетеродифузії на процеси спікання, а також тиском кристалізації, що виникає при утворенні інтерметалідів.

Дослідження взаємодії порошкових сумішей Fe-Ti проведено в роботі [31], де методами X-променевого фазового аналізу встановлено, що утворення інтерметаліда Fe-Ti в пресовках з суміші порошків титану і заліза відбувається

вже при спіканні при температурах 900-1000°C. Більш активно інтерметаліди утворюються в умовах рідкофазного спікання за температур, які перевищують температуру першої евтектики 1085°C. Існування інтерметалідів у зразках спечених за температур нижчих евтектичної вказує на твердофазну взаємодію в місцях дотику порошкових частинок. Характер цієї взаємодії приводить в кінцевому рахунку до утворення евтектичних концентрацій, які містять 70% (по масі) заліза.

В статті показано, що при нагріванні зразків до температури 750°C в їх мікроструктурі суттєвих змін не відбувалося. При температурі 800°C частинки титану набувають світло-коричневого відтінку, що свідчить про дифузію атомів заліза в титан. В той же час частинки заліза мають досить чіткі контури, а в їх приграничних ділянках ознак взаємодії немає (рис. 1.2, а).

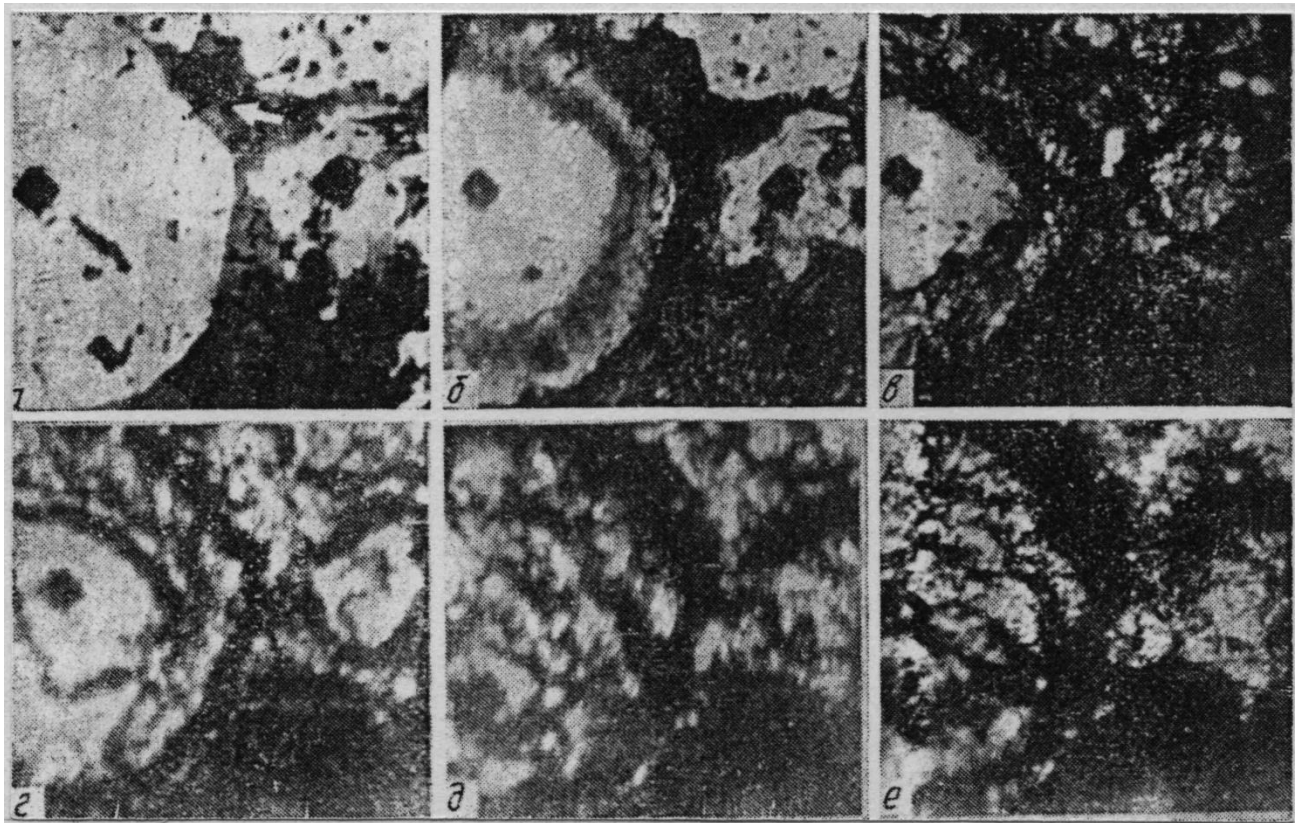


Рис. 1.2. Зміна мікроструктури ділянки поверхні зразка із суміші порошків заліза і титану в процесі спікання. $\times 330$.

$T=800^{\circ}\text{C}$ (а), 900°C (б), 1000°C (в), 1080°C (г), 1100°C (д), е – охолодження.

При збільшенні температури нагрівання зміна структури в приграничних ділянках заліза відбувається у відповідності із зміною фазових станів системи Fe-Ti при наростанні концентрації титану в залізі. Дифузія титану в частинки заліза спостерігалась при температурі 850°C у вигляді світло-коричневого обідка з розмитими контурами глибиною 8-10 мкм. Ця зона, що відповідає твердому розчину титану в залізі, при підвищенні температури до 900°C переміщувалася до центра частинки, в той час як за нею наростало блискуче світле кільце інтерметалідів $TiFe_2$ (рис. 1.2, б).

При нагріванні до температури 1000°C глибина зони взаємодії збільшується в 1,5 рази, а в її структурі, окрім ділянок, які відповідають твердому розчину титану в залізі (містить до 9% Ti) і області інтерметаліда $TiFe_2$, pojawiaються ще дві наступні за ними зони. Перша з них – більш широка, коричневого кольору – відповідає твердому розчину титану в залізі, а друга – тонка, блискуча, переривиста – відповідає утворенню інтерметаліда $TiFe$ (рис. 1.2, в).

Слід зауважити також, що ступінь легування і структура частинки заліза в основному залежить від її розміру. Так, в центрі частинки, що має середній вихідний розмір 170 мкм, зберігається область не легована титаном, натомість як сусідня частинка, що має середній вихідний розмір 60 мкм, легована повністю. Структура її центральної частини в основному представлена інтерметалідом $TiFe_2$ і твердим розчином титану в залізі (рис. 1.2, в). Нагрівання зразка до 1080°C приводить до виникнення в межах залізних частинок капель рідини (рис. 1.2, г), що утворюються в місцях розміщення інтерметалідів. Кількість і розміри капель зростають при витримці на протязі 3 хв. (рис. 1.2, д), згодом спостерігається дискретна кристалізація рідини, викликана усередненням її складу при взаємодії з твердою фазою (рис. 1.2, е). Рідка фаза появляється і в місцях розміщення частинки Ti, яка мала середній діаметр 30-40 мкм (на рис. 1.2, а вона позначена стрілкою), і наситилась залізом до евтектичної концентрації раніше, ніж сусідні великі частинки.

За результатами досліджень у [31] зроблено висновок, що утворення рідкої фази в досліджуваних композиціях може проходити як в межах вихідних частинок заліза, так і в титані, і залежить від того, наскільки активно розвилися процеси дифузії в місцях контакту частинок порошків. Цим і визначається досягнення евтектичних концентрацій.

Утворення в частинках титану фази $TiFe_2$ спостерігалось також в [32] при спіканні композиції $Fe+3,5\%Ti$ за температур вищих $930^\circ C$. Структура та властивості порошків, що формуються в системах $Ni-Fe-Ti$ при механоактиваційному високотемпературному синтезі розглянуто в [33]. Механізми утворення рідкої фази в системі $Fe-Al-Ti$ вивчалися також в [34, 35].

Схему процесу спікання спресованих зразків із порошків титану і заліза запропоновано в [36]. Її суть полягає в тому, що рідка фаза евтектичного складу, яка виникає на границі частинок металу внаслідок контактного плавлення, добре розтікається по поверхні титану. На границях між частинками заліза і титану внаслідок інтенсивної контактної взаємодії, що веде до утворення інтерметалідів, процес розтікання рідкої фази гальмується і швидко припиняється, через що рідина остаточно кристалізується в інтерметалідну фазу. В результаті, утворюється локально-неоднорідний розподіл рідкої фази, при якому втрачається можливість її доступу до інших частинок заліза. При цьому не спостерігалось затікання рідини в стики частинок, наповнення нею пор і відкритих капілярів. Отже, створюються умови несприятливі для протікання окремих стадій рідкофазного спікання, таких як перегрупування частинок і процесів розчинення, які необхідні для реалізації процесу ущільнення.

Розділ II. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Отримання композитів системи Fe-Ti

Для виготовлення зразків використовувалися порошок заліза марки ПЖ1МЗ та порошок титану ТГ-110 фракції 0,10-0,15 мм в різних співвідношеннях, хімічний склад і технологічні властивості яких приведені в [37]. Тиск пресування був рівним 150 кГс/см^2 . Спінання проводилося в закритих контейнерах у захисній атмосфері СО з деревного вугілля при різних температурних режимах нагрівання і витримці.

Були виготовлені зразки евтектичного складів:

- 46% Ti 54% Fe (50% Ti 50% Fe ат.);
- 85% Ti 15% Fe;
- 7% Ti 93 %Fe.

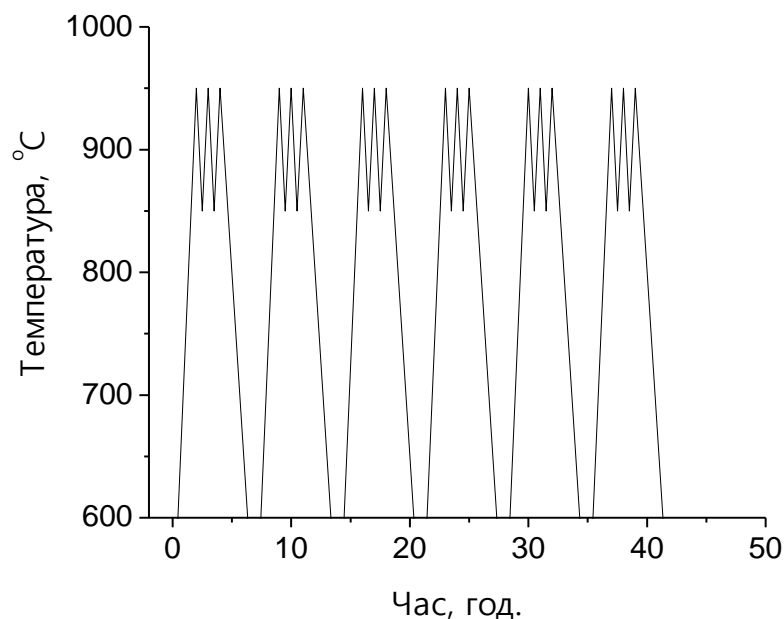


Рис. 2.1. Режим термоцикування.

Спінання зразків евтектичного складу 50% Ti 50% Fe ат. проводилося при 3, 6, 9, 12, 15, 18 термоциклах. Термоцикування проводилося в інтервалі температур $850\text{-}950^\circ\text{C}$, який охоплює температури поліморфного

перетворення заліза (910°C) і титану (882°C) (рис. 2.1). Після кожного третього термоциклу зразки повільно охолоджувалися до кімнатної температури разом з пічкою (закінчувався робочий день). Беручи до уваги, що в твердому розчині заліза в титані температура твердофазного перетворення α -титану в β -титан рівна 590°C , періодичні охолодження зразків до кімнатної температури також можна розглядати як термоциклування з великим інтервалом між термоциклами.

Ефективність проведення термоциклування в інтервалі температур 850 - 950°C підтверджується даними термогравіметричного аналізу [38] (рис. 2.2). Як видно з рисунка, саме в даному інтервалі температур знаходяться піки термо ефектів, що відповідають як природним поліморфним перетворенням, так і найбільш інтенсивній взаємодії між компонентами.

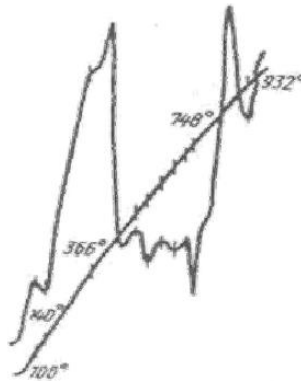


Рис. 2.2. Термограма порошкової суміші Fe-Ti, взятих у співвідношенні 1:1 за масою. Тиск пресування складав $0,23$ ГПа [38].

Результати дослідження порівнювалися з даними статті [38], де зразки спікали в режимі ізотермічної витримки при температурі 1050°C , що відповідає характерному правилу спікання порошоків чистих металів при температурі $0,6$ - $0,7$ температури плавлення.

2.2. Фазовий склад системи Fe-Ti

Фазовий склад зразків визначався методом X-променевого структурного аналізу на установці ДРОН-3 із використанням мідного та молібденового випромінювання. Пучок X-променів колімувався системою щілин Соллера, а також горизонтальними та вертикальними щілинами. Також використовувався β -фільтр. Як детектор використовувався сцинтиляційний лічильник. Реєстрація дифрактограми проводилася автоматично на ПК з кроком $2\theta = 0,05^\circ$, час експозиції точки – 6 с.

На дифрактограмах всіх зразків найінтенсивнішими є лінії заліза (211), (200) та (100), та лінії титану. Оскільки в $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Fe}}$ випромінюванні лінії титану показуються слабо, то дослідження були проведено і в $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Mo}}$ випромінюванні.

Аналітична обробка дифрактограм проводилася шляхом повнопрофільного аналізу методом Рітвельда за допомогою програми «FullProf». Метод Рітвельда використовує метод найменших квадратів для уточнення і наближення теоретичної лінії всього профілю дифрактограми до її експериментального профілю [39]. При цьому дифрактограма полікристалічної речовини розглядається як математична функція залежності інтенсивності дифракційних піків від кута дифракції і яка, в свою чергу, залежить від параметрів кристалічної структури та параметрів приладу. Відповідно, за допомогою методу найменших квадратів проводиться уточнення інструментальних параметрів та кристалічної структури (чи структур у зразку, що містить більш як одну фазу), досягаючи при цьому найкращого співпадання теоретично розрахованого профілю дифрактограми до експериментально виміряного, та найменшого значення факторів розбіжності.

Зйомки при обидвох довжинах хвиль дали ідентичні результати: при 15 термоциклах фази α -титану в зразках не фіксувалося. В зразках, починаючи з 6 термоциклів, виявлено інтерметаліди FeTi, а починаючи з 9 - і Fe₂Ti, кількість яких інтенсивно зростає, однак, починаючи з 15 термоциклів їх ріст

сповільнюється (рис. 2.3). Починаючи з 12 термоциклів у зразках також фіксувалася незначна (до 3%) кількість карбиду титану TiC, що, ймовірно, пов'язано з науглецюванням із захисного середовища.

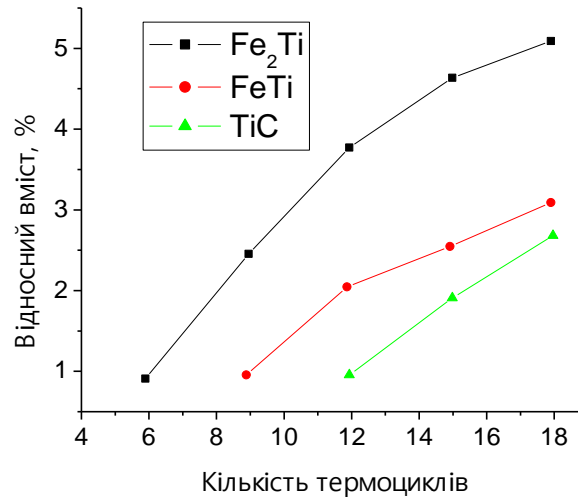


Рис. 2.3. Залежність фазового складу системи Fe–Ti від кількості термоциклів

Із ростом кількості термоциклів відбувається зсув ліній на дифрактограмах (дифрактограми є типовими і тут не приводяться), що означає утворення твердих розчинів металів.

Варто також зазначити про наявність різкого уширення лінії титану (103). З підвищенням кількості термоциклів її уширення збільшується, і при 18 термоциклах дана лінія не фіксується. Така ситуація пояснюється дифузиею атомів заліза в титан і утворенням твердого розчину.

Аналіз зразків з іншими концентраціями титану 85% Ti 15% Fe та 7% Ti 93 %Fe, спечених при 6 термоциклах показав, що тільки в зразку, де концентрація титану 85% в великій кількості утворилися інтерметаліди Fe₂Ti.

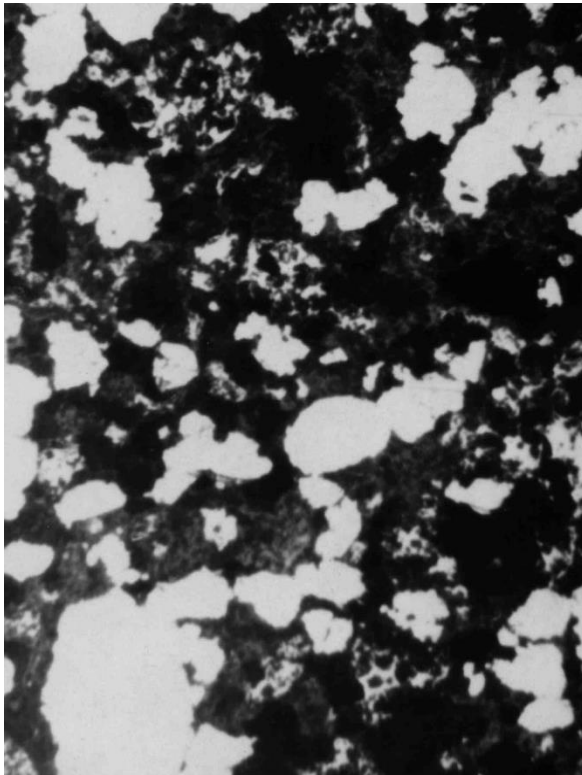
За даними [38], в зразках, які піддавалися спіканню в режимі ізотермічної витримки при 1150°C впродовж 5 годин, інтерметаліди не утворювалися. X-променевий фазовий аналіз на цих зразках виявив тільки лінії α-Fe і α-Ti.

2.3. Дослідження механізму процесу спікання методом металографії

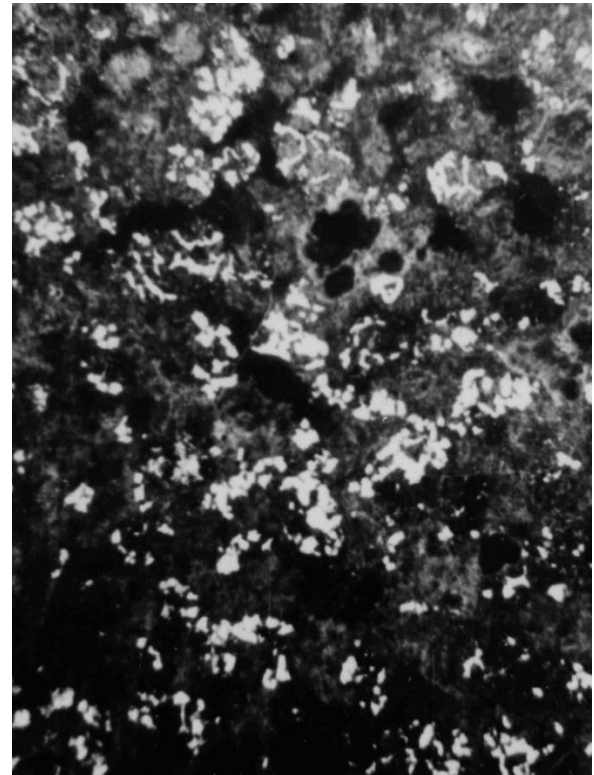
Металографічний аналіз проводився за допомогою металографічного мікроскопа ММР-4. Для визначення мікротвердості використовувався мікротвердомір ПМТ-3.

За результатами металографічного аналізу встановлено, що в матеріалі існує чотири основні фазові області (рис. 2.4).

Світлі зерна – крупинки заліза (рис. 2.4, а, 2.5, а). Вони мають виразні контури. Середня мікротвердість по центру зерен $H_{50}=198-209$ кГс/мм². Твердість по краях зерен залежить від їх поперечного перерізу. Якщо зерно оточене чорним порами, то твердість краю зерна менша, ніж середини (169 – 193 кГс/мм²). Якщо ж зерно оточене сірою речовиною (твердим розчином (заліза в титані), то твердість по краях збільшується до $H_{50}=223-341$ кГс/мм².



а



б

Рис. 2.4. Загальний вигляд середини зразка складу 46%Ті 54%Fe після 12 термоциклів: а – вихідного, б – протравленого.

При великій кількості (12-18) термоциклів всередині зерен помічається поява сірих плям (рис. 2.5, б), твердість яких менша порівняно з твердістю звичайних зерен ($H_{50}=170-190$ кГс/мм²). Кількість таких зерен збільшується поблизу країв зразка. При травленні зразків ці зерна стравлюються так само, як і звичайні. Ймовірно, сірі області в середині зерен – це частинки заліза з підвищеним вмістом пор (результат конденсації надлишкових вакансій) [30, 40].

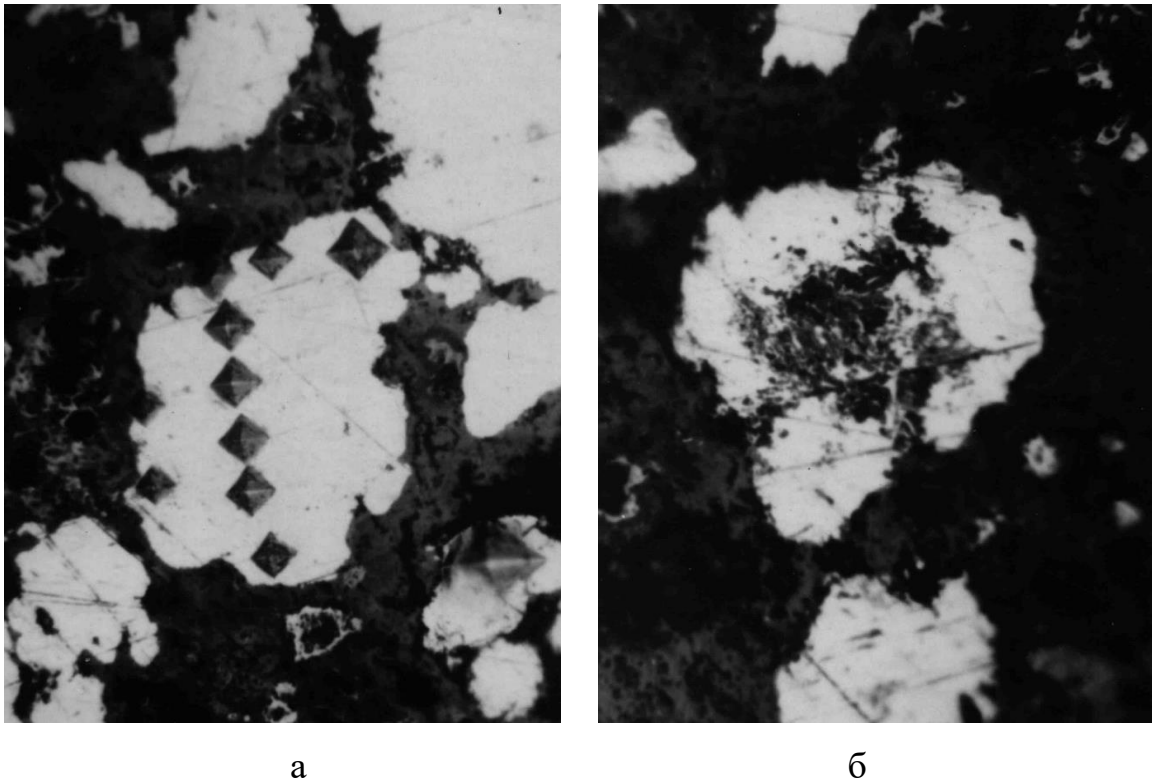


Рис. 2.5 Світле зерно (а) та сіра пляма в середині світлого зерна (б)
(46%Ti 54%Fe, 12 термоциклів).

Різкі границі зерен заліза можна трактувати, аналізуючи діаграму стану Fe–Ti (рис. 1.1). Термоцикування з сторони заліза реалізується лише в областях, вміст титану в яких від 0 до 2%. При збільшенні вмісту титану в межах температур 0–1000°C ніяких поліморфних перетворень не відбувається, що приводить до утворення навколо зерна заліза шару, який сповільнює наступне проникнення атомів титану в залізо. Збільшення мікротвердості по краях зерен можна пояснити наявністю в залізі твердого розчину титану, який

виник з'являється ще до утворення вище згаданого шару.

При травленні зразків сумішшю 3% розчину плавикової і 5% розчину азотної кислоти помітні зміни відбувалися лише з світлими зернами заліза (рис. 2.4, а). Вони зникають, а на їх границях залишаються зерна інтерметалідів (імовірно Fe_2Ti), які мають твердість 1100–1500 кГс/мм². Виявлено, що при збільшенні кількості термоциклів проміжки між зернами інтерметалідів зменшуються, що також гальмує дифузійні потоки $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Ti}$, а отже і наступне утворення інтерметалідних фаз.

Сірі-темні зерна з чіткими краями, оточені чорним обідком – зерна титану, оточені порами, які не дали їм спроможності брати участь в дифузійних процесах (рис. 2.6, а). Їх мікротвердість 350–470 кГс/мм². При збільшенні кількості термоциклів зерна кількість таких зерен зменшується зменшуються, і вже при 15 термоциклах їх немає. Травлення на даний тип зерен визначним чином не впливає.

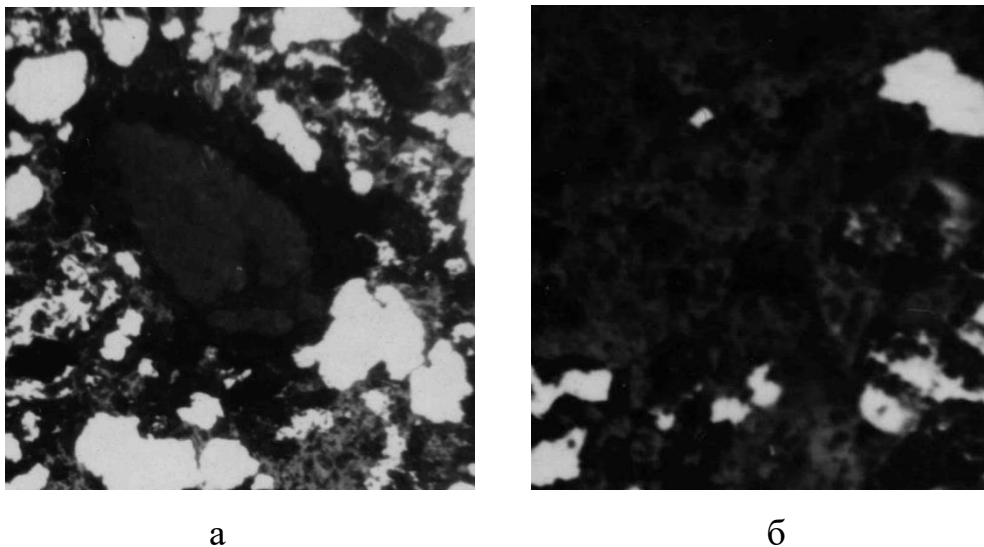


Рис. 2.6. Зерно титану (а) та твердий розчин заліза в титані (б).

Проміжки між зернами заліза заповнюються, головним чином, сірою речовиною з чорними вкрапленнями (рис. 2.6, б). Мікротвердість такого типу ділянок змінюється в широких межах, від 450 до 1000 кГс/мм². Дані ділянки, ймовірно, відповідають твердому розчину заліза в титані, а різкі коливання твердості в різних місцях обумовлені різною концентрацією заліза. Подібні

області без вкраплень мають твердість до 1550 кГс/мм².

В зразках зустрічаються невеликі світлі області різних неправильних форм з чорними вкрапленнями (рис. 2.7). Мікротвердість їх 580-900 кГс/мм². Зважаючи на малі розміри даних зон і їхню твердість можна зробити висновок, що це невеликі зерна заліза, в яких концентрація титану дістала значення, при яких можливе утворення інтерметалідів. Тобто, в них по об'єму утворилися інтерметаліди (імовірно Fe₂Ti), а їх мікротвердість узгоджується з довідниковими даними по твердості для інтерметалідів. Невелика кількість даних областей спостерігається вже при трьох термоциклах, і в подальшому їхня кількість зростає.

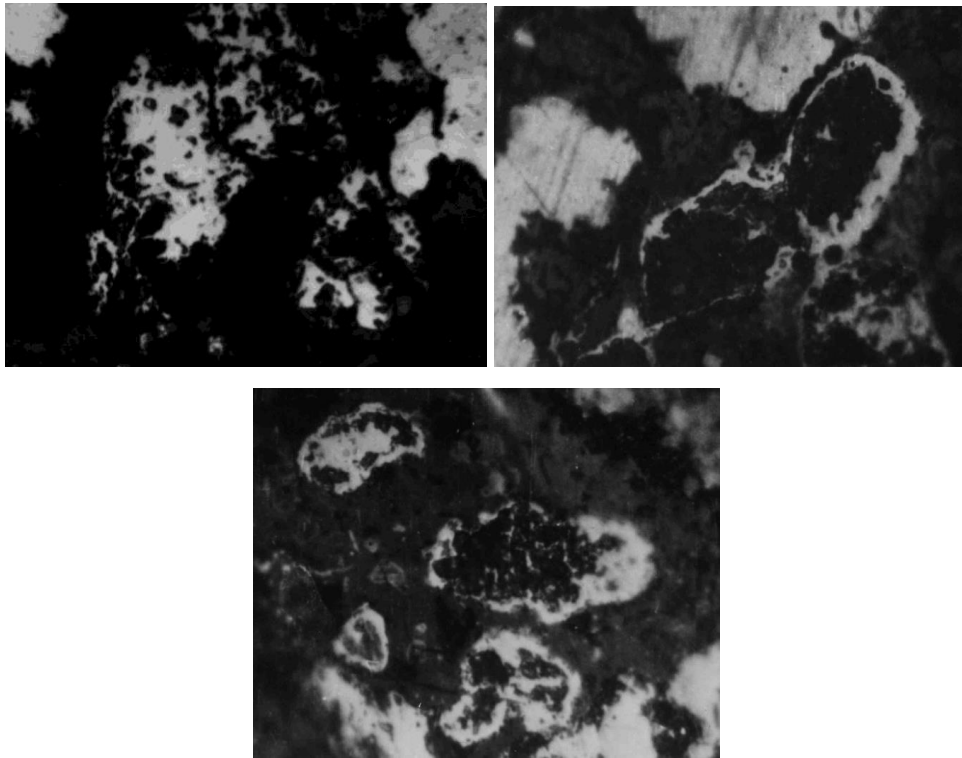
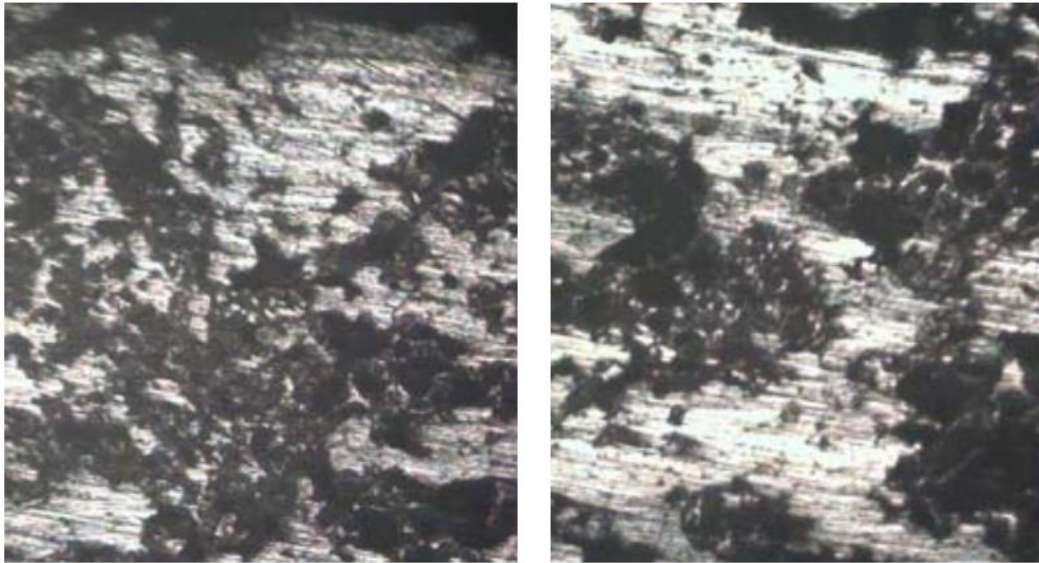


Рис. 2.7. Інтерметаліди.

Порівняння структури композитного матеріалу Fe-Ti спеченого при ізотермічній витримці та термоциклуванні в [38] показало, що при ізотермічній витримці площа фази, яка формує структуру спеченого матеріалу, є значно обширнішою (рис. 3. б), ніж при режимі термоциклування. Це слід пояснити більш інтенсивною рухливістю атомів в режимі термоциклування. Існування таких обширних областей перешкоджає легуванню їх по глибині, що

призводить до відсутності інтерметалідних фаз.

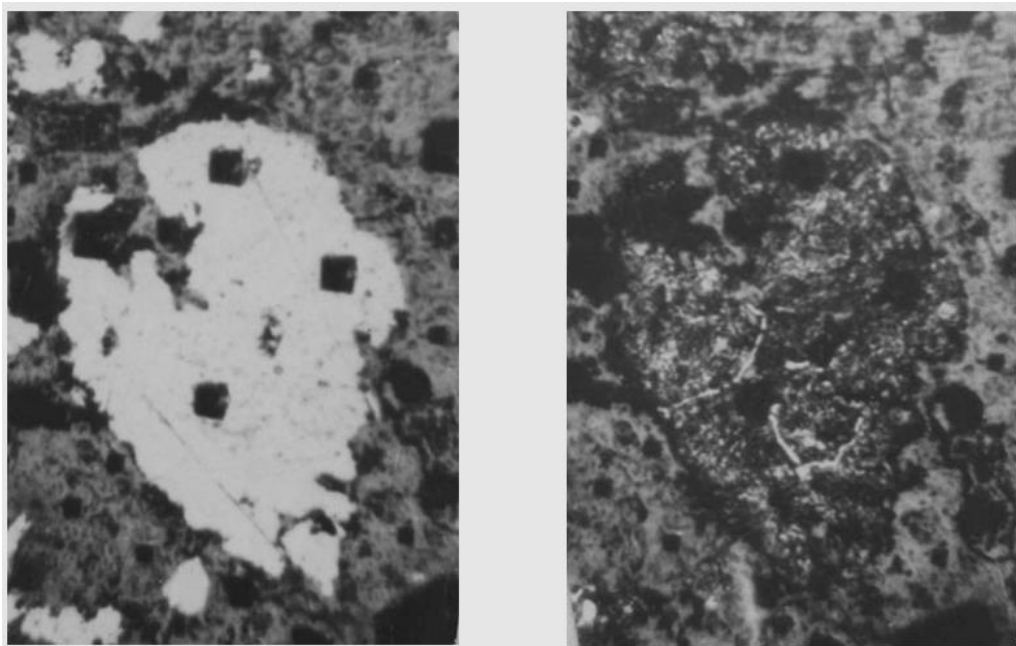


а

б

Рис. 2.8. Мікроструктура зразків спечених методом термоцикування (а) та ізотермічної витримки (б). Чорні області відповідають Ті [38].

Утворення інтерметалідів на границях зерен описано також в [41], де одне й те саме зерно заліза до та після травлення (рис. 2.9).



а

б

Рис. 2.9. Інтерметаліди на границі зерен заліза з титаном: а - неprotравлене зерно заліза, б - те ж саме protравлене зерно [41].

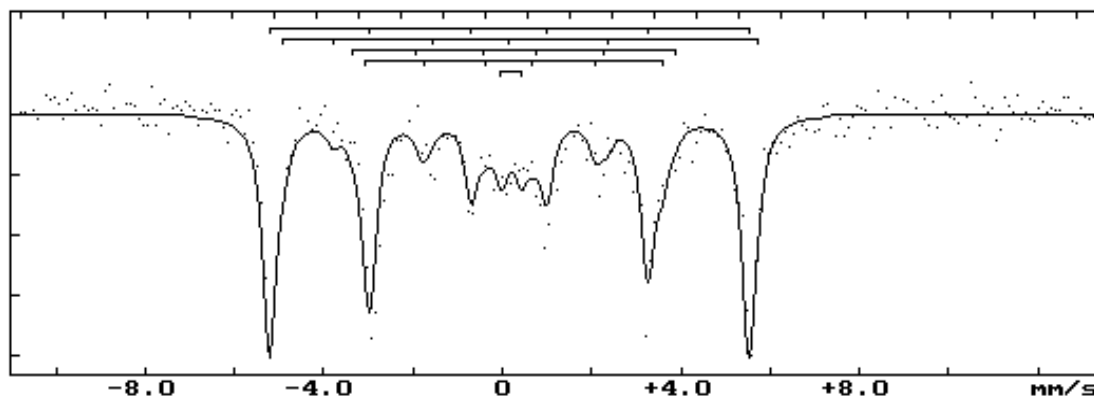
2.4. Дослідження механізмів формування сплаву композитного матеріалу Fe-Ti методом γ -резонансної спектроскопії

Для дослідження стану та розподілу атомів заліза по різних фазах та твердих розчинах досліджувалася магнітна мікроструктура одержаної системи Fe-Ti методом γ -резонансної спектроскопії. Спектри одержувались за допомогою мессбауерівського комплексу ЯГРС-4М та УНО-4096 з використанням джерела γ -квантів ^{57}Co в хромовій матриці. Математична обробка спектрів здійснювалася за допомогою програми UNIVEM.

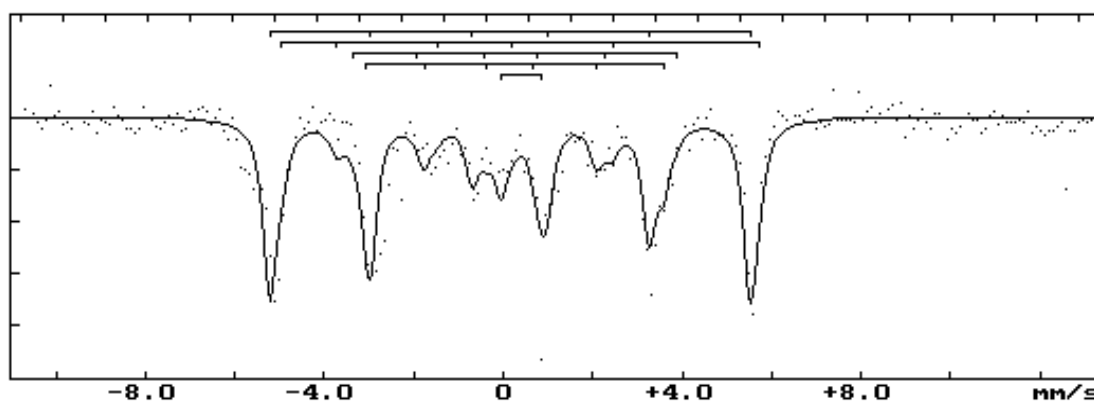
Вивчення системи Fe-Ti ($\text{Fe}_x\text{Ti}_{100-x}$) методом γ -резонансної спектроскопії сплави у широкому діапазоні складів вивчалися в [42]. Там показано, що спостерігаються значні відмінності в магнітних параметрах мессбауерівських спектрів між аморфним і скристалізованими сплавами, зокрема параметри, що характеризують ближній порядок в аморфному стані не є подібними з аналогічними параметрами в кристалічних сполуках FeTi та Fe₂Ti. Отримані в даній статті результати використовувалися як стартові при аналізі нижче приведених спектрів.

Характерний вигляд γ -резонансних спектрів поглинання для зразків із різною кількістю термоциклів показано на рис. 2.10. Результати математичної обробки отриманих γ -резонансних спектрів показали наявність таких нееквівалентних положень заліза (табл. 1): α -Fe, ефективне магнітне поле на ядрі якого рівне $H_{\text{ef}} = 333\text{кЕ}$, твердого розчину титану в α -Fe ($315\text{кЕ} < H_{\text{ef}} < 331\text{кЕ}$) та інтерметаліда TiFe₂. Відповідно до результатів мессбауерівського дослідження інтерметаліда TiFe₂ авторами [43], γ -резонансні спектри цих структур (сполуки зі структурою фаз Лавеса) складаються із двох секстетів з магнітними полями належними до 223 та 206 кЕ. Відношення інтегральних інтенсивностей цих секстетів приблизно рівні 1:3. Квадрупольне розчеплення ліній складає $0,11 \pm 0,01$ та $0,10 \pm 0,01\text{см/с}$. Подібний складний вигляд γ -резонансного спектру трактується наявністю двох типів оточення атомів заліза в структурі TiFe₂, для яких кут θ між віссю аксіально симетричного градієнта

електричного поля та магнітним полем рівний: $\theta=0^\circ$ та $\theta=70^\circ 32'$. Ці дані були ураховані при математичній обробці γ -резонансних спектрів.



а



б

Рис. 2.10. Мессбауерівські спектри зразків складу Fe-50%Ti-50% ат., отриманих при 3 (а) та 15 (б) термоциклах.

Крім магнітовпорядкованої складової в мессбауерівських спектрах досліджуваної системи було виокремлено парамагнітний дублет, інтегральна інтенсивність якого росте із ростом кількості термоциклів. Дану парамагнітну складову γ -резонансного спектру можна приписати атомам заліза, які дифундували в ґратку титану, та сполуці FeTi.

Проаналізувавши дані, отримані математичною обробкою γ -резонансних спектрів, (табл. 1), можна зробити висновок, що відбувається утворення інтерметаліда TiFe_2 .

Табл.1. Параметри γ -резонансних спектрів зразків системи Ti-Fe.

зразок	α -Fe		Ti в α -Fe		TiFe ₂		парамагнітна фаза		
	H _{ef,ke}	I,%	H _{ef,ke}	I, %	H _{ef,ke}	I,%	δ .мм/с	Q.мм/с	I,%
Fe-50% Ti-50% 3 тц	333	69	330	6	223 206	18	0,16	0,44	7
Fe-50% Ti-50% 15 тц	333	27	323	42	223 206	21	0,40	0,90	10

Найбільший вміст інтерметаліда TiFe₂ спостерігається при 15 термоциклах (21% серед залізовмісних фаз), при чому ріст кількості термоциклів незначно збільшує частину інтерметалідної фази в порівнянні з 3 термоциклами (18%). Це, мабуть, визначено лімітуючим фактором процесів дифузії титану в зерна заліза зі сторони вже утворених на поверхні заліза зерен інтерметалідів. Разом з цим, при 15 термоциклах є значна частка (42%) твердого розчину титану в α -Fe у порівнянні з 6% при 3 термоциклах. Цей факт частково суперечить попередньому, однак його можна трактувати наступним чином: значна концентрація титану в приповерхневому шарі заліза приводить до утворення інтерметаліда TiFe₂, зерна якого перешкоджають подальшій дифузії атомів титану в залізо. При певній концентрації TiFe₂, кількість інтерметалідів не зростає і подальший процес спікання в режимі термоцикування проводить до більш рівномірного розподілу атомів титану по об'єму зерен заліза, в наслідок чого спостерігається ріст вмісту твердого розчину титану в α -Fe.

Також проводився аналіз γ -резонансних спектрів, отриманих від зразків з різним відсотковим вмістом титану та заліза (за вмістом заліза 17, 50 і 93%) та спечених при однакових умовах (6 термоциклів в області температур 850-950°C). Загальний вигляд γ -резонансних спектрів поданий на (рис. 2.11), а деякі параметри цих спектрів зведені в (табл. 2).

З розгляду отриманих результатів видно, що в зразку, де концентрація титану найменша (7%), інтерметалідної фази не спостерігається. Мессбауєрівський спектр в цьому випадку представлений у вигляді двох секстетів з магнітними полями 333 та 311 кЕ. В цьому випадку концентрація дифундуючого титану не забезпечує концентрації, необхідної для утворення інтерметалідів. Незначне зменшення, в межах похибки експерименту, значення магнітного поля в α -Fe обумовлене майже рівномірним розподілом атомів титану по зернах заліза в результаті активованої термоциклюванням дифузії.

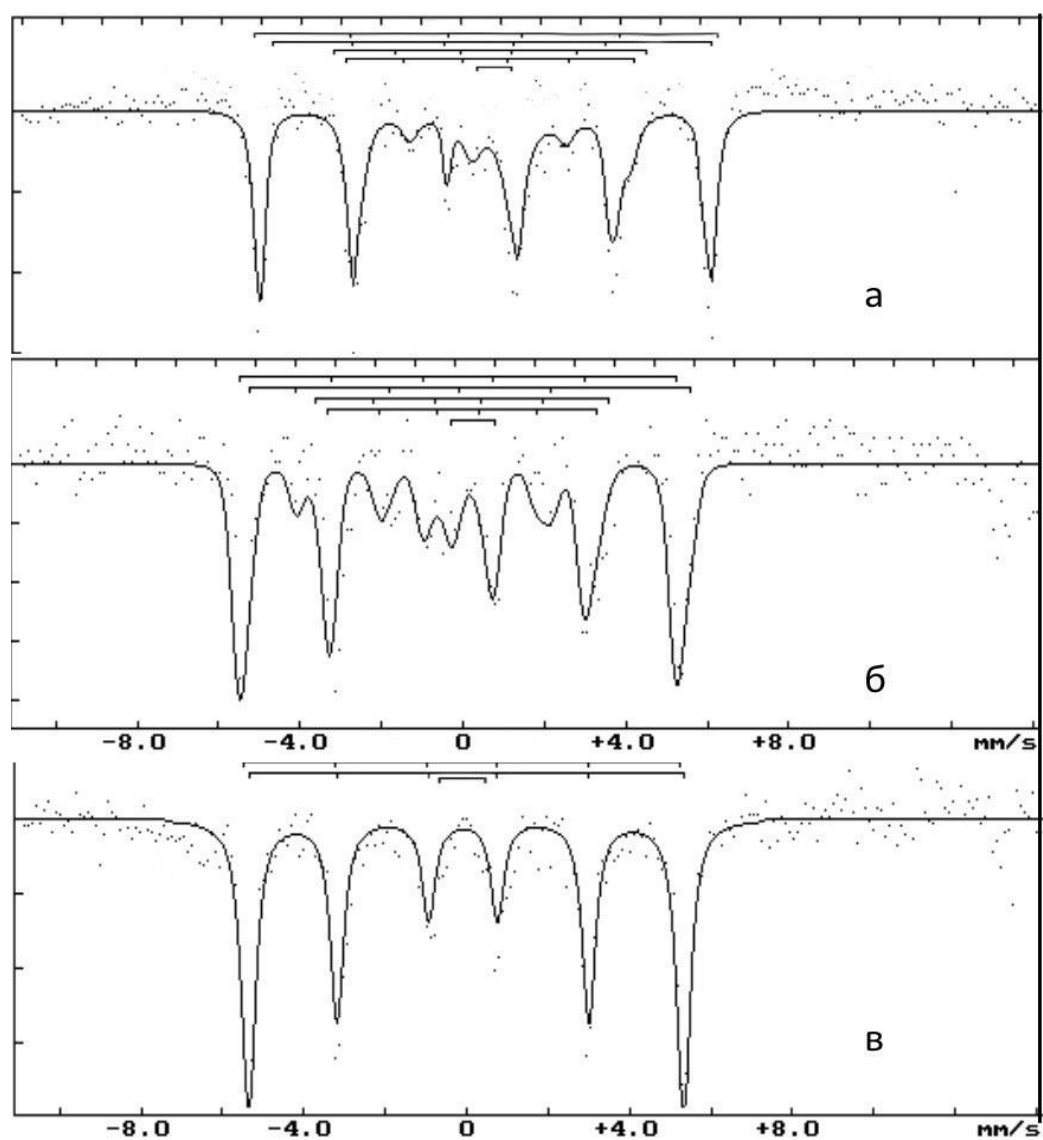


Рис. 2.11. Ядерні γ -резонансні спектри, отримані від зразків складу Fe-15%Ti-85% (а), Fe-50%Ti-50% (б), Fe-93%Ti-7% (в), спечених при 6 термоциклах.

Табл. 2. Параметри γ -резонансних спектрів,
отриманих від зразків системи Ti-Fe різних складів.

Зразок	α -Fe		Ti в α -Fe		TiFe ₂		Парамагнітна фаза		
	H _{ef,ke}	I, %	H _{ef,ke}	I, %	H _{ef,ke}	I, %	δ .мм/с	Q.мм/с	I, %
Fe-15% Ti-85%	333	40	331	30	223 206	25	0.19	0.51	5
Fe-50% Ti-50%	333	50	330	22	223 206	20	0.22	0.63	8
Fe-93% Ti-7%	333	89	331	11					

Зменшення концентрації заліза в системі Ti-Fe при спіканні термоциклюванням в області поліморфного перетворення приводить до незначного росту кількості інтерметаліда по відношенню до загального вмісту вихідної α -фази заліза. Цей факт зрозумілий, поскільки зменшення кількості зерен заліза обумовлює зростання концентрації контактуючих зерен титану, що забезпечує ріст концентрації дифундуючих атомів титану і, як результат, збільшення відносної кількості інтерметалідної фази.

ВИСНОВКИ

1. Відпалювання порошків заліза і титану в режимі термоциклювання в інтервалі температур поліморфного перетворення заліза і титану (850-950°C) забезпечує утворення інтерметалідних фаз FeTi і Fe₂Ti, що не досягається при ізотермічній витримці.

2. В зразках з концентрацією титану 85% утворюється значно більша кількість інтерметалідної фази, ніж у зразках, де його концентрація 7% та 45%. Це пов'язано зі зростанням кількості зерен титану контактуючих з частками заліза та забезпеченням росту концентрації дифундуючих атомів титану і, як результат, збільшенням відносної кількості інтерметалідної фази.

3. Швидкість утворення інтерметалідної фази із ростом кількості термоциклів зменшується, що обумовлене зменшенням дифузійних потоків Fe ↔ Ti, причиною чого є:

- відсутність активізації дифузійних процесів через відсутність поліморфного перетворення в зонах, де кількість титану в зернах заліза перевищує 2%;
- утворення на границі зерен заліза з титаном інтерметалідних фаз, які зменшують придатну для дифузії площу контакту зерен.

4. Обмеження проникнення атомів титану у великі частки заліза приводить до рівномірного розподілу дифундованих атомів титану по об'єму зерен α-Fe із ростом кількості термоциклів.

5. Методом γ-резонансної спектроскопії встановлено, що в спечених зразках системи Fe-Ti існує три магнітовпорядковані фази: α-Fe, твердий розчин титану в α-Fe та інтерметалід TiFe₂, атоми заліза Fe⁵⁷ в якому знаходяться в двох нееквівалентних положеннях. Також наявна парамагнітна фаза, вміст якої пропорційний кількості термоциклів і відповідає атомам заліза, які дифундували в зерна титану, та інтерметаліду FeTi.

ЛІТЕРАТУРА

1. Трофименко В. В., Овчаренко В. І. Вивчення структури, властивостей та призначення металів і сплавів з високою питомою міцністю (Al, Ti). Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2017. 28 с.
2. Zaluska A., Tessier P., Ström- Olsen J. O., Schulz R. Effects of relaxation on hydrogen absorption in Fe-Ti produced by ball-milling. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 227, Issue 1, 15 August. 1995. P. 53-57.
3. Мельник П. І., Остафійчук Б. К., Сидоренко С. І. Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах. Івано-Франківськ: Плай, 1999. 219 с.
4. Ильин А. А., Колачев Б. А., Польшин И. С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. М.: ВИЛС, 2009. 520 с.
5. Колачев Б. А., Польшин И. С., Талалаев В. Д. Титановые сплавы разных стран. М.: ВИЛС, 2000. 316 с.
6. Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов: 3-е издание*. М.: МИСИС, 2005. 4-ое изд. 432 с.
7. Гармата В. А., Петрунько А. Н., Гэпицкий Н. В. [и др.] Титан. М.: Металлургия, 1983. 650 с.
8. Одинг И. А., Иванова В. С. Новые исследования титановых сплавов. М.: Наука, 1965. С. 167-172.
9. Пороженко Б. Л. Справочник по цветным и редким металлам и их соединениям, применяемым в лабораторной практике. М.: Госхимиздат. 1962. 628 с.
10. Мао Х. ed. Titanium microalloyed steel: fundamentals, technology and products. *Metallurgical Industry Press, Beijing and Springer Nature Singapore Pte Ltd*. 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3332-3_1
11. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. К.: Издательство АН УРСР, 1960.
12. Коллингз Е. В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988.

-
13. Корнилов И.И. и др. Диаграммы состояния двойных и тройных систем титана. Изд. ВИНТИМ, 1961.
 14. Murray J. L. , The Fe–Ti (Iron-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. Vol. 2. P. 320–334. 1981. <https://doi.org/10.1007/BF02868286>
 15. Dumitrescu L. F. S., Hillert M. & Saunders N. Comparison of Fe-Ti assessments. *JPE*. Vol. 19, No 441. 1998. <https://doi.org/10.1361/105497198770341923>
 16. Cacciamania G., De Keyzerb J., Ferroa R. Klotzc U.E., Lacazed J., Wollantsb P. Critical evaluation of the Fe–Ni, Fe–Ti and Fe–Ni–Ti alloy systems. *Intermetallics*. Vol. 14, Issues 10-11, October-November 2006. P. 1312-1325. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2005.11.028>
 17. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник (в 3-х томах) / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. - Москва: Машиностроение, 1997.
 18. Dumitrescu L.F.S., Hillert M., Saunders N. Comparison of Fe-Ti Assessments. *J. Phase Equilibria*. Vol. 19. 1998. P. 441-448.
 19. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. Т.1,2. М.: Металлургиздат, 1962.
 20. Носова Г.И. Фазовые превращения в сплавах титана. М.: Металлургия, 1968.
 21. Von Goldbeck O. K. Fe-Ti Iron-Titanium. In: IRON-Binary Phase Diagrams. Springer, Berlin, Heidelberg. 1982. https://doi.org/10.1007/978-3-662-08024-5_71
 22. Fischer R., Haelg W., Schlapbach L., Stucki F., Andresen A.F. Deuterium storage in Fe Ti. Measurement of desorption isotherms and structural studies by means of neutron diffraction. *Materials Research Bulletin*. 1978. Vol. 13. P. 931-946.
 23. Brueckner W., Kleinstueck K., Schulze G.E.R. Atomic arrangement in the homogeneity range of the Laves phases ZrFe₂ and TiFe₂. *Physica Status Solidi*. 1967. Vol. 23, P. 475-480.
 24. Сергеев В.В., Безукладников А.Б., Мальшин В.М. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1979. 264 с.

-
25. Верховлюк А. М., Нарівський А. В., Могилатенко В. Г. Технології одержання металів та сплавів для ливарного виробництва: Навч. посібник // За ред. академіка НАН України В.Л. Найдека. К.: Видавничий дім “Вініченко”, 2016. 224 с.
26. Оликер В.Е., Ендржеевская С.Н., Добровольский В.Д. и др. Свойства напыленных покрытий из порошков интерметаллидов Fe-Ti и Ni-Ti. *Порошковая металлургия*. 1993, №3. С. 38-41.
27. Ивасишин О. М., Саввакин Д. Г., Бондарева К. А. и др. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного применения. *Наука та інновації*. 2005. Т. 1, №2. С. 44-57.
28. Кипарисов С. С., Либенсон Г. А. Порошковая металлургия. М.:Металлургия, 1980. 298 с.
29. Устинов В. С., Олесов Ю. Г., Дрозденко В. А., Антипин Л. Н. Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1981.
30. Кивало Л.И., Скороход В.В., Григоренко Н.Ф. Объемные изменения при спекании прессовок из смесей порошков титана и железа. *Порошковая металлургия*. 1982. № 5.
31. Власюк Р.З., Кивало Л.И., Скороход В.В. Исследование взаимодействия компонентов в порошковых смесях Ti-Fe, Ti-Fe-Ni, Ti-Fe-Mn методом тепловой микроскопии. *Порошковая металлургия*. 1987. № 9. С. 67-70.
32. Kicback B.F., Schatt W., Anwendung eines kurzzeitigen flussigphasen sinterns fur die herstellung von Ti-Fe sinterlegierungen. *Plans. Pulvermet.* 1980. Vol. 28. №4.
33. Ilyushchenko A. F., Letsko A. I. Talako T. L., Dyachkova L. N., Parnitsky N. M. Structure and properties of powders formed in Ni-Fe-Ti systems with mechano-activated self-propagating high-temperature synthesis. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*. Vol. 4. 2018. P. 78-87

-
34. Ducher R., Stein F., Viguier B., Palm M., and Lacaze J. (2003). A Re-Examination of the Liquidus Surface of the Al–Fe–Ti System. *Zeitschrift für Metallkunde*: Vol. 94, No. 4, P. 396-410. <https://doi.org/10.3139/146.030396>
35. Martin P., Jacques L. Assessment of the Al–Fe–Ti system. *Intermetallics*. 2006. 14. 10.1016/j.intermet. 2005.11.026.
36. Зарубицкая Л. И., Коробка Ю.В. Структура и некоторые свойства электролитических порошков интерметаллидов титана с железом. *Порошковая металлургия*, 1991. №3. С.1-3.
37. Порошковая металлургия. Справочник. Под общей редакцией И.М. Федорченко. К.: Наукова думка, 1985.
38. Петрик І. Я. Вплив режиму спікання зразків на структуру і фазовий склад системи Fe-Ti. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2007. Т. 8, № 3. С. 628-630
39. Пушчаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформ-марк». 2000. С. 272 - 280.
40. Гегузин Я.Е. Почему и как исчезает пустота. М.: Наука, 1983.
41. Остафійчук Б. К., Мельник П. І., Федорів В. Д. та ін. Вплив термоциклування на структуру і фазовий склад системи Fe-Ti. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2004. Т.5, №2. С.298-301.
42. Liou S. H., Chien C. L. Mössbauer study of sputtered Fe-Ti alloys with wide composition range. *Journal of Applied Physics* Vol. 55. 1984. P. 1820. <https://doi.org/10.1063/1.333489>
43. Syono Yasuhiko, Ito Atsuko, Morimoto Setsu. Systematics of Mossbbauer parameters in ^{57}Fe – doped titanate and germanate ilmenits. *J. Phys. and Chem. Solids*. 1996. V. 42, No 6. P.483-486.