

Міністерство освіти і науки України
Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”

Ministry of Education and Science of Ukraine
‘Vasyl Stefanyk’ Precarpathian University
Physical-Chemical Institute
Association “The Scientists of the Precarpathian”

ISSN 1729-4428

ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE

№ 2
2004
Том 5
Vol. 5

Журнал “Фізика і хімія твердого тіла” визнаний Рішенням ВАК України № 2-05/9 від 14.11.2001
фаховим виданням із фізико-математичних, хімічних та технічних наук

Рекомендовано до друку Вченою радою Прикарпатського університету імені Василя Стефаника

Свідоцтво про державну реєстрацію
КВ № 3816 від 30.11.1999

Certificate of State Registration
KB No. 3816 from 30.11.1999

Передплатний індекс: 22938

Subscription index: 22938

© Прикарпатський університет імені Василя Стефаника, 2004
Фізико-хімічний інститут, 2004

Адреса редакції:
Прикарпатський університет,
вул. Шевченка, 57,
Івано-Франківськ,
76000, Україна

Editorial address:
Precarpathian University,
57, Shevchenko Str.,
Ivano-Frankivsk,
76000, Ukraine

Тел.: +380 (342) 59-60-82
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: pcss@mail.ru
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/Start/pcss

Тел.: +380 (342) 59-60-82
Факс.: +380 (3422) 3-15-74
E-mail: pcss@mail.ru
http://www.pu.if.ua/inst/phys_che/Start/pcss

Прикарпатський університет імені Василя Стефаника
Фізико-хімічний інститут
Асоціація „Вчені Прикарпаття”

Науковий журнал
“Фізика і хімія твердого тіла”

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВНИЙ РЕДАКТОР

Фреїк Д.М. (д.х.н. Івано-Франківськ, Україна)

ЗАСТУПНИКИ ГОЛОВНОГО РЕДАКТОРА

Мельник П.І. (д.т.н., Івано-Франківськ, Україна)

Остафійчук Б.К. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

Рувінський М.А. (д.ф.-м.н., Івано-Франківськ, Україна)

ЧЛЕНИ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Ащеулов А.А. (д.т.н., Чернівці), **Борисова А.Л.** (д.т.н., Київ), **Гладких М.Т.** (д.ф.-м.н., Харків), **Давидюк Г.Є.** (д.ф.-м.н., Луцьк), **Дмитрук М.Л.** (д.ф.-м.н., Київ), **Довгошей М.І.** (д.ф.-м.н., Ужгород), **Зінченко В.Ф.** (д.х.н., Одеса), **Ігнатенко П.І.** (д.ф.-м.н., Донецьк), **Кіндрачук М.В.** (д.т.н., Київ), **Лісняк С.С.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Марончук І.Є.** (д.ф.-м.н., Херсон), **Неділько С.А.** (д.х.н., Київ), **Олексеюк І.Д.** (д.х.н., Луцьк), **Панченко О.А.** (д.ф.-м.н., Київ), **Панчук О.Е.** (д.х.н., Чернівці), **Переш Є.Ю.** (д.х.н., Ужгород), **Проценко І.Ю.** (д.ф.-м.н., Суми), **Раренко І.М.** (д.ф.-м.н., Чернівці), **Семченко Г.Д.** (д.т.н., Харків), **Сіренко Г.О.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Солтис М.М.** (д.х.н., Львів), **Стасюк З.В.** (д.ф.-м.н., Львів), **Сукач Г.О.** (д.ф.-м.н., Київ), **Томашик В.М.** (д.х.н., Київ), **Фодчук І.М.** (д.ф.-м.н., Чернівці), **Хабер М.І.** (д.т.н., Івано-Франківськ), **Шийчук О.В.** (д.х.н., Івано-Франківськ), **Штеменко О.В.** (д.х.н., Дніпропетровськ)

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

ГОЛОВА МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Фреїк Д.М. (Україна)

ЗАСТУПНИК ГОЛОВИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Вуйцік В. (Польща)

Погребняк О.Д. (Україна)

ЧЛЕНИ МІЖНАРОДНОЇ РЕДАКЦІЙНОЇ КОЛЕГІЇ

Анатичук Л. (Україна), **Грігоніс А.** (Литва), **Гупта А.** (Індія), **Гуревич Ю.Г.** (Мексика), **Жуковські Р.** (Польща), **Зломанов В.П.** (Росія), **Калінкін І.П.** (Росія), **Кішімото Н.** (Японія), **Мазуренко Є.А.** (Україна), **Литовченко В.Г.** (Україна), **Міттова І.Я.** (Росія), **Перрі А.** (Швейцарія), **Півін Ж.-К.** (Франція), **Точицький Е.І.** (Білорусь), **Фістуль В.І.** (Росія)

ВІДПОВІДАЛЬНИЙ СЕКРЕТАР

Кланічка В.М. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ)

ТЕХНІЧНИЙ РЕДАКТОР

Никируй Л.І. (к.ф.-м.н., Івано-Франківськ)

УДК 665.018.2/8-154

ISSN 1729-4428

Б.К. Остафійчук, П.І. Мельник, В.Д. Федорів, І.П. Яремій, В.О. Коцюбинський,
В.І. Мандзюк, Л.С. Кайкан

Вплив термоциклування на структуру і фазовий склад системи Fe-Ti

Прикарпатський університет ім. Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, 76000 Івано-Франківськ, Україна, e-mail: sofia@pu.if.ua, тел: +(03422) 59-60-75

В роботі приведені результати дослідження формування структури композитного матеріалу залізо-титан, отриманого спіканням в режимі термоциклування в області температур фазових перетворень заліза і титану (850-950°C). Показано, що інтенсивність дифузійних процесів в системі Fe-Ti зменшується із ростом кількості термоциклів, що пов'язано з відсутністю поліморфного перетворення в областях зерен заліза, де вміст дифундуючого титану перевищує 2%, так і з утворення на границі зерен заліза з титаном інтерметалідних фаз, які виступають лімітуючим фактором дифузії.

Ключові слова: термоциклування, фазові перетворення, залізо, титан, дифузія.

Стаття поступила до редакції 19.01.2004; прийнята до друку 12.05.2004.

I. Вступ

Сплави системи Fe-Ti широко використовуються в області конструкційних матеріалів, в першу чергу завдяки можливості отримання матеріалів з підвищеними механічними характеристиками, оскільки титан, утворюючи тверді розчини із залізом, є більш активним зміцнюючим елементом, ніж широко використовуваний нікель, молібден, хром [1]. Успішно розвиваються і знаходять застосування способи одержання залізо-титанових сплавів методами порошкової металургії [2]. Наявність у системі Fe-Ti двох інтерметалідних сполук FeTi і Fe₂Ti, які вступають в евтектичні реакції з титаном і залізом, дає можливість вести спікання при наявності рідкої фази, що дозволяє інтенсифікувати процес спікання і добитися підвищеної щільності кінцевого виробу. Можливість сформувати в пластичній матриці на основі заліза інтерметалідних сполук робить перспективним створення нових антифрикційних і зносостійких матеріалів, для яких гетерогенна структура в багатьох випадках є оптимальною.

Термоциклування в області поліморфного перетворення прискорює процеси дифузії, що активізує процес спікання [3]. Однак дослідження системи залізо-титан в основному обмежувалась зразками, отриманими при ізотермічному відпалі [4,5]. Виходячи з цього, метою роботи було дослідження фазового складу системи Fe-Ti, отриманої термоциклуванням в області

поліморфного перетворення титану і заліза (850-950°C) та кристалічної і магнітної мікроструктури її компонент.

II. Експеримент

Вихідним матеріалом в дослідіх служили порошок заліза марки ПЖ1М3 та титану ТГ-110. Тиск пресування був рівним 150 кг/см². Зразки складу 46 %Ti 54 %Fe (50 %Ti 50 %Fe ат.), виготовлені із порошоків заліза марки ПЖ1М3 та титану ТГ-110, спікалися в режимі термоциклування (рис. 1) в діапазоні температур 850-950° при 3, 6, 9, 12, 15, 18 термоциклах в деревному вугіллі.

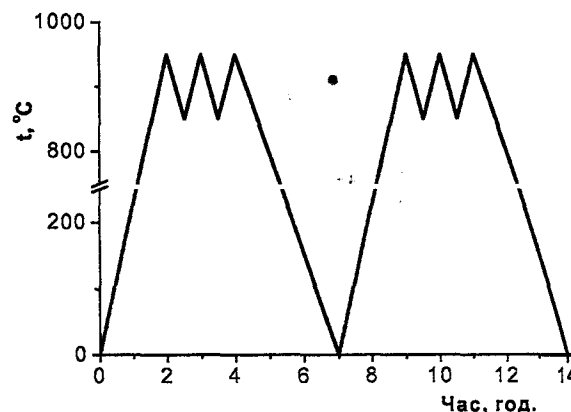


Рис. 1. Режим термоциклування.

Таблиця

Параметри γ -резонансних спектрів зразків, отриманих в режимі термоцикування

Зразок	α -Fe		Ti в α -Fe		Fe ₂ Ti		Парамагнітна фаза		
	H _{эф} , кЕ	I, %	H _{эф} , кЕ	I, %	H _{эф} , кЕ	I, %	δ , мм/с	Q, мм/с	I, %
Fe-50% Ti-50%, 3 термоцикли	333	69	330	6	223 206	18	0,16	0,44	7
Fe-50% Ti-50%, 15 термоциклів	333	27	323	42	223 206	21	0,40	0,90	10

Вибраний діапазон температур спікання охоплює температури поліморфного перетворення заліза (910°C, γ -Fe \leftrightarrow α -Fe) і титану (882°C, β -Ti \leftrightarrow α -Ti+ β -Ti) [6].

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився на дифрактометрі ДРОН-3.0 в $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Fe}}$ та $\lambda_{\text{K}\alpha\text{-Mo}}$ випромінюванні. Металографічний аналіз проводився на металографічному мікроскопі ММР-4. Мікротвердість зразків визначалася з допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Дослідження магнітної мікроструктури проводилося методом мессбауерівської γ -резонансної спектроскопії в геометрії поглинання з використанням мессбауерівського комплексу ЯГРС-4М та УНО-4096. Джерелом γ -квантів служив ізотоп ⁵⁷Co в хромовій матриці. Математична обробка мессбауерівських спектрів проводилася за допомогою програми UNIVEM на EOM.

III. Результати та обговорення

Результати рентгенофазового аналізу показали, що при малій кількості термоциклів в досліджуваних зразках наявні тільки фази α -Fe і α -Ti. З ростом часу спікання (кількості термоциклів) вміст фази α -Ti зменшується, і вже при 15 термоциклах даної фази не було зафіксовано. При цьому (починаючи з 9 термоциклів) спостерігається утворення інтерметалідів Fe₂Ti і FeTi, карбиду титану TiC та оксиду титану TiO₂-рутилу, відносний вміст яких пропорційний часу спікання.

Аналіз мессбауерівських спектрів (рис. 2) дав можливість встановити існування таких магнітовпорядкованих фаз: α -Fe, твердого розчину титану в α -Fe та інтерметаліду Fe₂Ti. Крім компонент мессбауерівського спектру, що відповідають магнітовпорядкованим фазам виділено дублет, інтегральна інтенсивність якого росте із ростом кількості термоциклів. Парамагнітна компонента спектру формується атомами Fe в твердих розчинах титану в залізі та заліза в титані з числом магнітних сусідів ≤ 2 , а також сполукою FeTi, наявність якої показав рентгенофазовий аналіз і яка, відповідно до [7], є парамагнетиком. Параметри γ -резонансних спектрів зразків, отриманих в режимі термоцикування представлені в табл.

Металографічний аналіз шліфів спечених зразків показав на наявність чотирьох основних фазових областей. Світлі зерна – фаза α -Fe (рис. 3а). Різкі границі цих зерен можна пояснити, аналізуючи діаграму стану Fe-Ti з якої випливає, що поліморфне перетворення в твердому розчині титану в залізі може здійснюватися лише при концентрації титану до 2%. Якщо внаслідок дифузії вміст атомів титану в α -Fe перевищує 2%, то утворюється шар, в якому поліморфні перетворення не відбуваються. Даний шар протидіє подальшому дифузійному проникненню атомів титану в зерна заліза. Середнє значення мікротвердості фаз α -Fe по центру зерен $H_{50}=198-209$ кгс/мм²; по краях зерен – зростає до

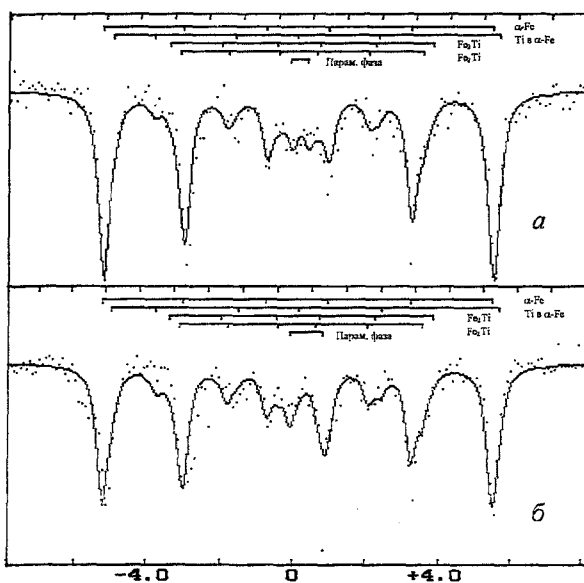
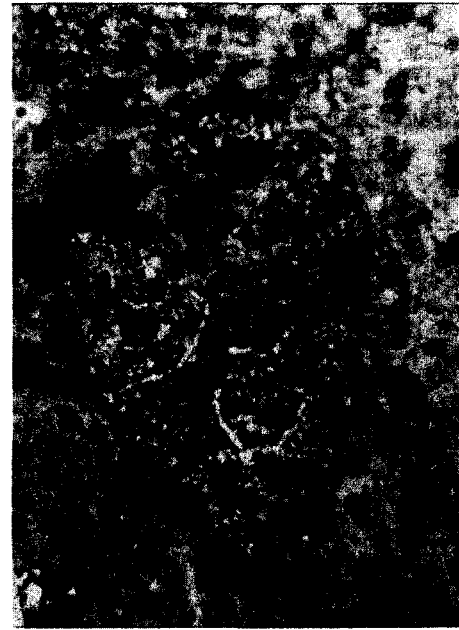


Рис. 2. Мессбауерівські спектри зразків складу Fe-50% Ti-50%, отриманих при 3 (а) та 15 (б) термоциклах.



а)

Непротравлене зерно заліза.



б)

Те ж саме протравлене зерно.

Рис. 3. Інтерметаліди на границі зерен заліза з титаном.

$H_{50} = 223-341 \text{ кгс/мм}^2$, що підтверджує утворення навколо вказаних зерен тонкого шару твердого розчину титану в залізі. На границі зерен заліза і титану методом травлення сумішшю 3% розчину плавикової і 5% розчину азотної кислоти виявлено зерна інтерметалідів Fe_2Ti (рис. 3б) з мікротвердістю $1100-1500 \text{ кгс/мм}^2$. Збільшення кількості термоциклів приводить до зменшення проміжків між зернами інтерметалідів, що також гальмує дифузійні потоки $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Ti}$. Поряд з тим, як показали γ -резонансні

дослідження, вміст твердого розчину титану в α -Fe зростає від 6% при 3 термоциклах до 42% при 15 термоциклах. Цей факт, на перший погляд, частково суперечить попередньому, однак його можна пояснити наступним чином. Якщо концентрація атомів титану в приповерхневому шарі α -Fe не перевищує 9% [5], то вона є недостатньою для утворення інтерметаліда Fe_2Ti , і атоми титану продовжують дифундувати в глибину зерен, а подальший процес спікання приводить лише до більш рівномірного розподілу атомів титану по об'єму фази α -Fe. Це і приводить до росту вмісту твердого розчину титану в залізі.

Темно-сірі зерна, які спостерігаються в зразках при невеликій кількості термоциклів, – фаза α -Ti. Це підтверджується результатами рентгенофазового аналізу. Підвищення кількості термоциклів приводить до утворення твердого розчину заліза в титані (рис. 4), що обумовлює уширення дифракційних ліній фази α -Ti з одночасним зміщенням їх центра ваги в сторону збільшення міжплощинних відстаней. При 18 термоциклах фази α -Ti методом рентгенофазового аналізу не виявлено.

В зразках виявлено невеликі світлі області з вкрапленнями. Походження даних областей пояснюється наступним чином: ступінь легування і структура зерен заліза суттєво залежить від їх розміру [5,8]. В центрі зерен, що мають порівняно великі розміри, існує область не легована титаном, тоді як в зернах, що мають малі розміри, легування спостерігається по всьому об'єму. В тих областях зерен, де концентрація атомів титану досягла критичних значень, в твердому розчині титану в залізі утворюються зерна інтерметалідів Fe_2Ti та FeTi , що підтверджується результатами



Рис. 4. Твердий розчин заліза в титані (фаза сірого кольору).

рентгенофазового аналізу та вимірюваннями мікротвердості [9].

IV. Висновки

Таким чином, дослідження зразків системи Fe-Ti, спечених методами порошкової металургії шляхом термоцикування, показали, що починаючи з ~10 термоциклів відбувається зменшення дифузійних потоків Fe \leftrightarrow Ti. Це пов'язано із зниженням активності дифузійних процесів через відсутність поліморфного перетворення в зонах, де кількість титану перевищує 2%, та утворенням на границі зерен заліза з титаном інтерметалідних фаз, які виступають лімітуючим фактором дифузії. Зростання кількості термоциклів приводить до рівномірного розподілу дифундованих атомів титану по об'ємі зерен заліза і незначного росту долі інтерметалідів.

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мельник П.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри радіоелектроніки;

Федорів В.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Яремій І.П. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Коцюбинський В.О. – кандидат фізико-математичних наук, молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій;

Мандзюк В.І. – молодший науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій

Кайкан Л.С. – лаборант кафедри матеріалознавства і новітніх технологій.

- [1] B.F. Kiebak, W. Shatt, G. Jangg. Titanium-alloyed sintered steels // *Powder Met. Int.*, 16(5), pp. 207-212 (1984).
- [2] R.M. German, W.H. Baek, J.W. Dillar. Microstructure and property development in transient liquid phase sintered iron-titanium alloys // *Progress in Powder Metallurgy*, 41, pp. 765-790 (1985).
- [3] Л.Н. Лариков, В.М. Кальченко. *О механизме ускорения диффузии при многократном фазовом переходе. / Диффузионные процессы в металлах.* Наукова думка, К. (1968).
- [4] Л.И. Кивало, В.В. Скороход, Н.Ф. Григоренко. Объемные изменения при спекании пресовок из смесей порошков титана и железа // *Порошковая металлургия*, 5 (1982).
- [5] Р.З. Власюк, Л.И. Кивало, В.В. Скороход. Исследование взаимодействия компонентов в порошковых смесях Ti-Fe, Ti-Fe-Ni, Ti-Fe-Mn методом тепловой микроскопии // *Порошковая металлургия*, 9, сс. 67-70 (1987).
- [6] М. Хансен, К. Андерко. *Структуры двойных сплавов.* Т. 1,2. Металлургиздат. М. (1962).
- [7] А.В. Бродовой, Т.И. Братанич, Г.В. Лашкарев и др. Магнитная восприимчивость порошкового интерметаллида TiFe и влияние на нее механических и термических взаимодействий // *ФТТ*, 37(11), сс. 3446-3449 (1995).
- [8] П.І. Мельник, Б.К. Остафійчук, С.І. Сидоренко. *Дифузійні процеси та твердофазні перетворення в металах і сплавах.* Плай. Івано-Франківськ, 220 с. (1999).
- [9] *Свойства элементов. Справочник. Ч.1. Физические свойства.* / Под ред. Г.В. Самсонова. Металлургия. М. 600 с. (1976).

B.K. Ostafiychuk, P.I. Melnyk, V.D. Fedoriv, I.P. Yaremiy, V.O. Kotsyubynsky,
V.I. Mandzyuk, L.S. Kaikan

Structure and Phase Changes in Fe-Ti System under the Influence of Thermocycling

Precarpathion University named after V. Stefanyk, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine
e-mail: sofia@pu.if.ua, phone: +(03422) 59-60-75

Fe-Ti composite material structure forming in the thermocycling conditions at sintering temperature 850-950°C with phase transitions are studied. Diffusion process intensity has decreased with the increasing of thermocycle number because polymorphous transformation are missing in the Fe grains with the Ti substance \leq 2%. This process intermetallic phases formations at the Fe and Ti grains verges are stimulated.