

УДК 532; 536; 537
PACS 65.20.+w; 66.20.+d; 72.15.Cz

СТРУКТУРА ТА ТЕПЛОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ СПЛАВІВ Fe–Ni–Ti

Ю. Плевачук, В. Склярчук, А. Королишин

*Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Потрійні сплави Fe–Ni–Ti, що широко застосовують у промисловості, все ще вивчені недостатньо. Це стосується фазових співвідношень, діапазонів солідус–ліквідус та проєкцій ліквідусу, особливо в ділянці, збагаченій Ti. У цій роботі проведено експериментальні дослідження процесів плавлення та кристалізації збагачених Ti сплавів Fe–Ni–Ti за допомогою вимірювань електропровідності, диференціального термічного аналізу та високотемпературного рентгеноструктурного аналізу. Поєднання різних методів дозволило визначити температури ліквідусу точніше, ніж тільки з даних ДТА. Результати порівняно з розрахунковими значеннями, отриманими з програмного пакету ThermoCalc.

Ключові слова: інтерметалеві сплави, диференціальний термічний аналіз, високотемпературний рентгеноструктурний аналіз, електропровідність, мікроструктура, фазові перетворення

1 Вступ

Система Fe–Ni–Ti є базовою для багатьох технічно важливих матеріалів, таких як сталі та жаростійкі сплави на основі Fe та Ni–Ti, сплави з пам'яттю форми, металеві скла, сплави Гейслера, квазікристали та металогідриди. Збагачена Ti ділянка цієї системи є також важливою для високотемпературної пайки: збагачені Ti сплави, такі як Ti–33Ni (Ti₂Ni) з Nb або без нього, Ti–15Ni–15Cu, Ti–25Ni–15Cu широко використовують для міжметалевих з'єднань, наприклад, сплавів NiTi з пам'яттю форми [1] зі сплавами γ -TiAl [2–4], або γ -TiAl з Ti–6Al–4V [5], чи γ -TiAl зі сталями [6] для аерокосмічної та автомобільної промисловості. Їх також застосовують у медичній техніці при з'єднанні оксиду цирконію з Ti–6Al–4V для імплантації біомедичних пристроїв [7]. Точне значення інтервалу плавлення та інформація про міжповерхневі фази, що виникають у процесі дифузії, мають вирішальне значення для встановлення оптимальних параметрів пайки і отримання добрих з'єднань. Численні дослідження системи Fe–Ni–Ti узагальнено в оглядах [8, 9], а пізніше у [10]

та [11]. Експериментальні дані про поверхні ліквідусу можна отримати з робіт [12] в області Fe-Ni-Ni₃Ti-Fe₂Ti та [13] в області Ti-FeTi-NiTi. Однак ці результати було піддано сумніву в огляді [10]. Таким чином, розбіжності щодо природи, температури і положення фазових рівноваг у збагаченій Ti ділянці, зокрема в рідкому стані, залишаються.

Збагачену Ti ділянку системи Fe-Ni-Ti експериментально досліджували у [14] та [15]. Проведено також термодинамічний аналіз [16]. У цілому підтверджено, що "квазі-перитектична" реакція $L + (Fe,Ni)Ti \leftrightarrow \beta-Ti + (Ni,Fe)Ti_2$, пов'язана з максимумом на моноваріантній лінії ліквідусу і з подвійною перитектикою $L + NiTi \leftrightarrow NiTi_2$, існує в збагаченій Ti ділянці, і що дві трифазові рівноваги, а саме $L + \beta-Ti + (Ni,Fe)Ti_2$ і $L + (Fe,Ni)Ti + (Ni,Fe)Ti_2$, існують за 1000°C. Однак є ще розбіжності між різними експериментально визначеними і розрахованими проекціями ліквідусу, невизначеною є також область рідкого стану в ділянці переходу від бінарної системи Ni-Ti до потрійної за 1000°C.

Факторами невизначеностей можуть бути труднощі високотемпературних експериментальних вимірювань ліквідусу збагачених титаном сплавів. Внаслідок високої реакційної здатності титану ці сплави можуть взаємодіяти зі стандартними матеріалами тиглів, такими як Al₂O₃ або навіть Y₂O₃ під час вимірювань ДТА [14]. Для визначення температур ліквідусу та солідусу збагаченої Ti ділянки системи Ti-Fe використано тигель BeO [17], однак у будь-якому випадку реакція між сплавом і тиглем може бути причиною фальшивих піків на кривих ДТА або фальсифікувати результати внаслідок появи домішок чи зміни складу сплаву.

Вимірювання електропровідності (ЕП) та високотемпературного рентгеноструктурного аналізу (ВРА) можуть бути альтернативними методами визначення температури ліквідусу металевих сплавів з високими реагуючими властивостями. Ці методи успішно застосовано для визначення температури ліквідусу в бінарних Sn-Ti, Sn-Zr [18] та потрійних сплавах Sn-Ti-Zr [19], а також для дослідження електрофізичних властивостей сильно агресивних рідких напівпровідників, таких як Cu₂Se або Cu₂Te, що можуть реагувати з матеріалом тигля [20]. З огляду на це, авторами роботи [20] запропоновано тигель спеціальної геометрії з особливим розташуванням електродів. Однак різні сучасні методи все ще важко порівнювати з точки зору їхньої надійності у визначенні температури ліквідусу сильно реагуючих сплавів.

Пропонована праця мала дві мети, а саме, дослідити за допомогою різних методів (ДТА, ЕП, ВРА) діапазони солідусу-ліквідусу збагачених титаном сплавів Fe-Ni-Ti і порівняти результати, а також точніше описати збагачену титаном частину системи Fe-Ni-Ti.

2 Експериментальна частина

2.1 Матеріали

Дві серії потрійних сплавів Fe-Ni-Ti з 5 ат.% Fe і 66,7 ат.% Ti було відібрано для досліджень. Їхні композиції представлено в табл. 1. Сплави вагою біля 8 г отримано методом дугової плавки в атмосфері очищеного аргону (99,999%) з використанням вольфрамового електрода. Сплави переплавляли п'ять разів, а після трьох плавок

перевертали для забезпечення гомогенності. Для забезпечення чистої атмосфери при плавленні використовували титановий гетер кисню. Втрати маси під час плавлення не перевищували 0,2 мас. %.

2.2 Диференціальний термічний аналіз

Для ДТА експериментів використано NETZSCH ДСК 404С. Щоб уникнути реакції між розплавом та Al_2O_3 тиглем, останній покривали оксидом ітрію. Комірочки ДТА відкалібровано за температурами плавлення чистих елементів Al, Ag, Au. Після калібрування точність температури ДТА становила $0,5^\circ\text{C}$. Циліндричні зразки мали діаметр 3 мм і висоту 5 мм. Перед кожним експериментом комірки тричі відкачували і знову заповнювали аргоном. Вимірювання проводили при швидкості сканування $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. під час нагрівання та охолодження за безперервного потоку аргону. Оцінка кривих ДТА показала, що внаслідок високої реакційної здатності рідкого Ti зразки таки реагують з тиглем, тому враховували дані тільки першої кривої нагріву.

2.3 Електропровідність

Вимірювання електропровідності $\sigma(T)$ проводили під тиском аргону (до ~ 10 МПа) контактним методом за чотириточковою схемою. Використано вимірювальні комірки з пресованого нітриду бору у формі вертикальних контейнерів висотою 60 мм та діаметром 3 мм. Графітові електроди для вимірів струму і напруги впресовували в стінки контейнера вздовж його вертикальної осі. Високотемпературний нагрівач з трьома незалежно регульованими нагрівними елементами дозволяв під час вимірів електропровідності підтримувати рівномірне температурне поле в межах $0,2\text{--}0,3^\circ\text{C}$ у робочому інтервалі температур. Експериментальну установку і процедуру вимірювань детально описано в [18–20]. Похибка визначення електропровідності не перевищувала 2%.

2.4 Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурні дослідження проводили на високотемпературному дифрактометрі зі спеціальним обладнанням, що дозволяє досліджувати сплави в рідкому та твердому станах за різних температур до 1300°C . Використовували монохроматичне Cu-K випромінювання, монохроматором був монокристал LiF, фокусування здійснювали за геометрією Бреґга-Брентано. Знімали залежність інтенсивності розсіяного випромінювання від кута розсіяння в діапазоні $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$, з різним кроком, в області кристалічних піків з кроком $0,05^\circ$ і кроком $0,5^\circ$ в інших діапазонах кутів. Виміри інтенсивності проводили з витримкою 100 с, використано NaI(Tl) сцинтиляційний детектор у поєднанні з системою підсилення, також враховано поправки на поглинання, аномальну дисперсію і некогерентне розсіювання. Структурні фактори розраховано з експериментально отриманих кутових залежностей інтенсивності розсіяного випромінювання. Зразки поміщали в тиглі, виготовлені з нітриду бору діаметром 20 мм. Рентгеноструктурне дослідження проводили зі зразками, початково нагрітими до температури плавлення, отриманої з результатів ДТА та електропровідності. Потім температуру збільшували (або зменшували) з кроком 5° ,

Табл. 1: Номінальний склад сплавів Fe–Ni–Ti, склад фаз за даними ВРА і ДТА, температур солідусу T_S за даними ДТА (P –первинна фаза).

| Хімічний склад, ат.% | | | Фази за ДТА | Фази за ЕРМА, ат.% | | | $T_S, ^\circ\text{C}$ |
|----------------------|------|------|-------------------------------------|--------------------|----------------|----------------|-----------------------|
| Fe | Ni | Ti | | Fe | Ni | Ti | |
| 5 | 28,3 | 66,7 | (Fe,Ni)Ti | $39,6 \pm 0,3$ | $51,7 \pm 0,2$ | $8,6 \pm 0,2$ | 1008 |
| | | | (Ni,Fe)Ti ₂ | $27,4 \pm 0,2$ | $67,8 \pm 0,2$ | $4,8 \pm 0,1$ | |
| 10 | 23,3 | 66,7 | (Fe,Ni)Ti ^P | $30,6 \pm 0,2$ | $52,9 \pm 0,5$ | $16,5 \pm 0,4$ | 1020 |
| | | | (Ni,Fe)Ti ₂ | $22,4 \pm 0,2$ | $67,9 \pm 0,2$ | $9,7 \pm 0,2$ | |
| 15 | 18,3 | 66,7 | (Fe,Ni)Ti ^P | $22,9 \pm 0,1$ | $54,9 \pm 0,2$ | $22,2 \pm 0,2$ | 1027 |
| | | | (Ni,Fe)Ti ₂ | $18,0 \pm 0,3$ | $67,7 \pm 0,2$ | $14,3 \pm 0,3$ | |
| | | | β -Ti | $2,4 \pm 0,5$ | $91,8 \pm 0,5$ | $5,8 \pm 0,5$ | |
| 5 | 15,0 | 80,0 | β -Ti ^P | $2,6 \pm 1,0$ | $94,9 \pm 0,7$ | $2,4 \pm 0,7$ | 976 |
| | | | (Ni,Fe)Ti ₂ | $25,0 \pm 0,3$ | $68,5 \pm 0,3$ | $6,6 \pm 0,1$ | |
| 5 | 32,5 | 62,5 | (Fe,Ni)Ti ^P | $40,8 \pm 0,3$ | $52,2 \pm 0,2$ | $7,0 \pm 0,2$ | 1004 |
| | | | (Ni,Fe)Ti ₂ | $27,9 \pm 0,2$ | $68,0 \pm 0,2$ | $4,2 \pm 0,1$ | |
| 5 | 21,7 | 73,3 | (Ni,Fe)Ti ₂ ^P | $25,3 \pm 1,2$ | $69,3 \pm 1,4$ | $5,4 \pm 0,6$ | 972 |
| | | | β -Ti | $5,6 \pm 1,5$ | $91,2 \pm 1,7$ | $2,5 \pm 0,9$ | |

поки на отриманих дифракційних кривих не появлялися кристалічні піки. Після цього рентгеноструктурне дослідження проводили за трьох температур. Початкову температуру T_I встановлювали на 5°C вищою від температури, за якої більше не спостерігалися кристалічні піки на дифракційних кривих. Друга температура T_{II} була на 10°C нижчою від T_I , а третє вимірювання проводили за кімнатної температури. Контроль температури проводили безпосередньо біля тигля за допомогою термометри WRe-5/20, протестованої з похибкою $\pm 3^\circ\text{C}$ у діапазоні між 1000°C і 1100°C . Нагрівання та охолодження проводили зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв}$. Перед проведенням експерименту зразки витримували за температур T_I і T_{II} протягом 30 хв.

2.5 Мікроструктура

Мікроструктурні дослідження проводили за допомогою оптичної та автоелектронної скануючої мікроскопії (FE-SEM). Склади співіснуючих фаз кожного зразка визначали за допомогою електронно-зондового мікроаналізу (ЕРМА) з використанням JEOL мікроаналізаторів JXA8800 з прискорюючою напругою 20 кВ і струмом зонда 2×10^{-8} А. Похибка вимірювань становила біля 1%. Склади співіснуючих фаз та температур солідусу T_S наведено в табл. 1.

2.6 Термодинамічний аналіз

Термодинамічне моделювання збагаченої Ti ділянки потрібної системи Fe–Ni–Ti проводили з використанням методу CALPHAD [21] і результати порівнювали з отриманими експериментальними даними. Термодинамічні параметри енергій Гіббса, що описують різні фази в цій потрібній системі, як зазначено в роботі [16], було безпосередньо використано для розрахунку відповідних вертикальних секцій для

66,6 ат.% Ti і 5 ат.% Fe за допомогою програмного пакета ThermoCalc [22]. Результати, отримані в даній роботі, зіставлено з експериментальними літературними даними [13, 14, 23, 24].

3 Результати

3.1 Диференціальний термічний аналіз

У зв'язку з високою здатністю Ti взаємодіяти з матеріалом тигля, бралися до уваги дані тільки з першої кривої нагріву. Покриття тигля оксидом ітрію дещо знижувало взаємодію, однак повністю запобігти реакції не завжди вдавалося. Як приклад, на рис. 1 наведено криву ДТА сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$ у діапазоні температур між 1000°C і 1100°C . Температуру ліквідусу визначено з останнього ендотермічного піку (рис. 1, вставка). На жаль, у деяких випадках цей ефект не був достатньо вираженим. Перша температура початку плавлення, оцінена з точки перетину екстрапольованих базової лінії та першого ендотермічного піку, є температурою солідусу T_S .

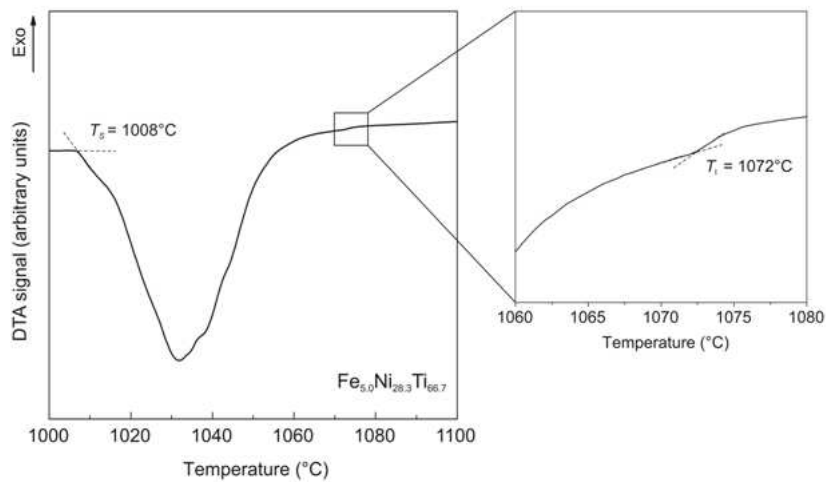


Рис. 1: Визначення температур солідусу та ліквідусу (на вставці) сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$ за допомогою ДТА.

На рис. 2 показано криві ДТА, отримані під час нагрівання сплавів з (а) фіксованим вмістом Ti 66,7 ат.% та (б) фіксованим вмістом Fe 5 ат.%. Температури T_S всіх зразків наведено в табл. 1. Для сплавів з 66,7 ат.% Ti, температура початку піку зростає зі зменшенням вмісту Ni до 18,3 ат.% Ni, в той час як для сплавів з 5 ат.% Fe незначне зниження з зменшенням Ni спостерігалось до 21,7 ат.% Ni. Температури ліквідусу T_L , визначені з ДТА, подано в табл. 2.

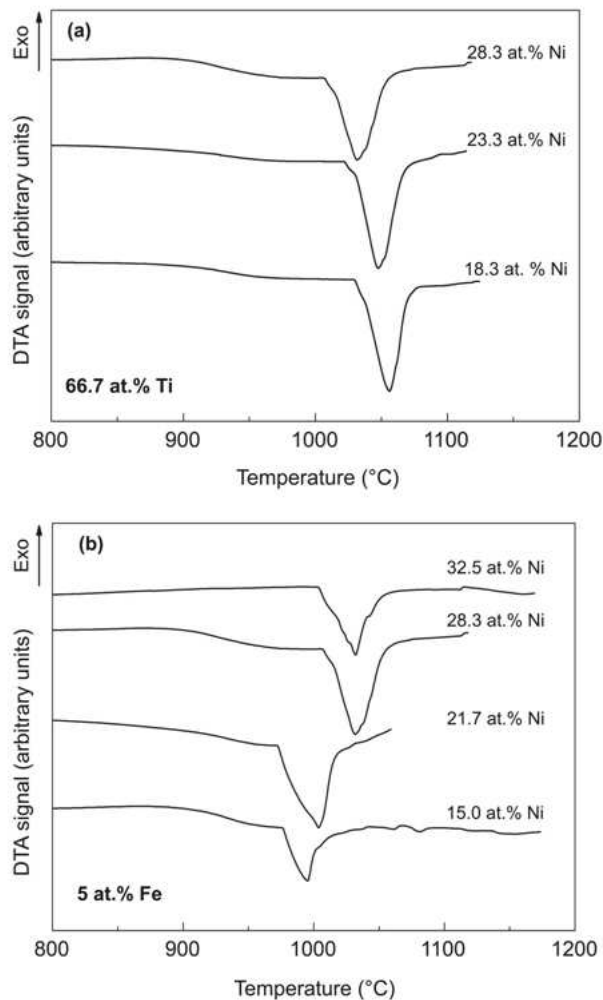


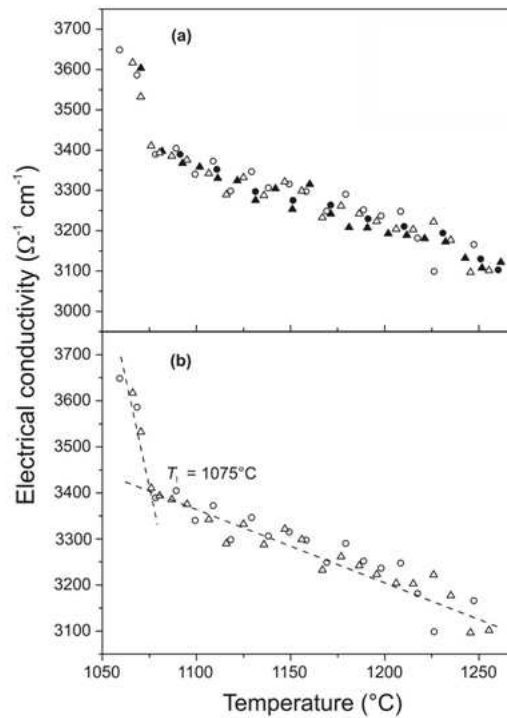
Рис. 2: Криві ДТА зразків (а) 66.7 ат.% Ті and (b) 5 ат.% Fe (Склади подані в табл. I і II). Сплав з 28.3 ат.% Ні на (а) і (b) є тим самим.

3.2 Електропровідність

Типову залежність електропровідності від температури показано на рис. 3(а) для сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$. У розплавленому стані σ лінійно зменшується під час нагрівання (і лінійно зростає з охолодженням). Рис. 3(б) містить тільки дані охолодження, які аналізували для визначення температури ліквідусу T_L . Перегин кривої $\sigma(T)$ при охолодженні вказує на початок кристалізації і, таким чином, T_L визначається з точки перетину штрихових ліній (див. р-ня (1) нижче). Подібна поведінка електропровідності притаманна всім іншим сплавам, і аналогічно визначені температури ліквідусу подано в табл. 2.

Табл. 2: Температури ліквідусу (T_L в $^{\circ}\text{C}$), отримані з даних ДТА, ЕП та ВРА.

| Хімічний склад, ат.% | ДТА | ЕС | ВРА |
|--|--------------|--------------|---------------|
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$ | 1072 ± 2 | 1075 ± 8 | 1100 ± 10 |
| $\text{Fe}_{10.0}\text{Ni}_{23.3}\text{Ti}_{66.7}$ | 1099 ± 2 | 1095 ± 8 | 1116 ± 10 |
| $\text{Fe}_{15.0}\text{Ni}_{18.3}\text{Ti}_{66.7}$ | 1120 ± 2 | 1100 ± 8 | 1142 ± 10 |
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Ti}_{80.0}$ | 1155 ± 2 | 1165 ± 8 | 1160 ± 10 |
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{32.5}\text{Ti}_{62.5}$ | 1112 ± 2 | 1150 ± 8 | 1144 ± 10 |
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$ | 1027 ± 2 | 1050 ± 8 | 1055 ± 10 |

Рис. 3: Визначення температури ліквідусу сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$ за результатами електропровідності: ● – 1й нагрів, ○ – 1е охолодження, ▲ – 2й нагрів, △ – 2е охолодження. Штрихові лінії – апроксимація р-ням (1)

Результати $\sigma(T)$ для всіх досліджених розплавів наведено на рис. 4. Апроксимаційні криві представляють усереднені значення, отримані в ході декількох дослідів з використанням зразків одного і того ж складу. Функція $\sigma(T)$ добре описується лінійним рівнянням

$$\sigma(T) = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dT}(T - T_L) \quad (1)$$

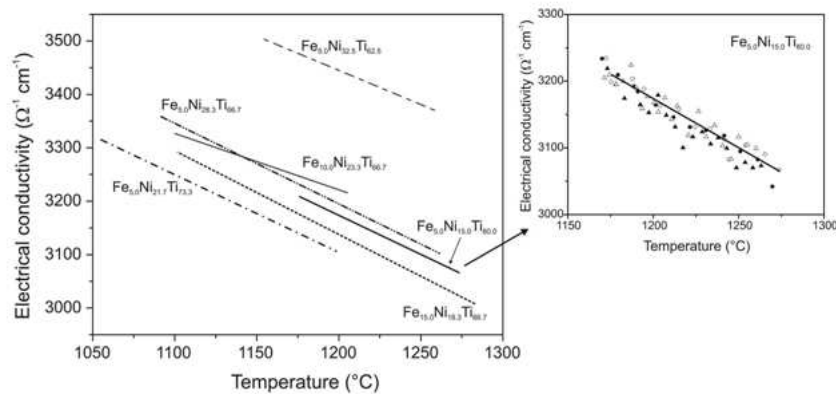


Рис. 4: Залежність електропровідності від температури розплаву Fe–Ni–Ti. На вкладці – результати декількох вимірів та апроксимаційна крива $\sigma(T)$ розплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Ti}_{80.0}$.

де σ_0 – значення електропровідності при температурі плавлення T_m , а $\frac{d\sigma}{dT}$ – температурний коефіцієнт електропровідності. Видно, що за винятком $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{13.5}\text{Ti}_{62.5}$ абсолютні значення провідності у рідкому стані дуже близькі за величиною. Для всіх композицій температурний коефіцієнт провідності від’ємний. Параметри σ_0 та $\frac{d\sigma}{dT}$ у рідкому стані наведено в табл. 3.

Табл. 3: Електропровідність в точці плавлення σ_0 і температурний коефіцієнт електропровідності $\frac{d\sigma}{dT}$ розплавів Fe–Ni–Ti, отримані з р-ня (1).

| Хімічний склад, ат.% | σ_0 , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ | $\frac{d\sigma}{dT}$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ |
|--|--|--|
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$ | 3360 ± 67 | -1,50 |
| $\text{Fe}_{10.0}\text{Ni}_{23.3}\text{Ti}_{66.7}$ | 3330 ± 67 | -1,05 |
| $\text{Fe}_{15.0}\text{Ni}_{18.3}\text{Ti}_{66.7}$ | 3293 ± 66 | -1,57 |
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Ti}_{80.0}$ | 3210 ± 64 | -1,46 |
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{13.5}\text{Ti}_{62.5}$ | 3505 ± 70 | -1,28 |
| $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$ | 3317 ± 66 | -1,45 |

3.3 Високотемпературний рентгеноструктурний аналіз

Прикладом високотемпературного рентгеноструктурного аналізу є результати для сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$, представлені на рис. 5. Верхня крива є кривою структурного фактору розплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$, отриманого за $T_I = 1060^\circ\text{C}$ (5°C вище від температури плавлення $T_{пл.} = 1055^\circ\text{C}$). Середня крива представляє дифракційну картину за $T_{II} = 1050^\circ\text{C}$, на якій спостерігаються кристалічні дифракційні піки.

Найбільш інтенсивні піки належать в основному до $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$, $\beta\text{-Ti}$ і, можливо, до $(\text{Fe,Ni})\text{Ti}$, і появляються на фоні дифракційної картини від рідкої фази. Піки,

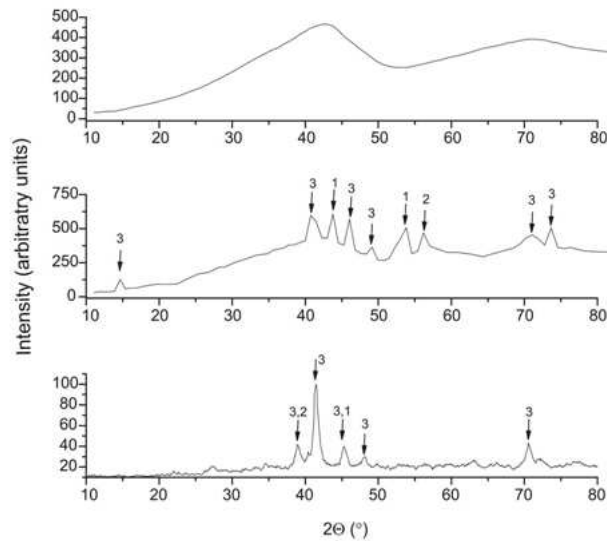


Рис. 5: Структурні зміни під час кристалізації сплаву Fe_{5.0}Ni_{21.7}Ti_{73.3}. Верхня крива отримана в повністю рідкому стані ($T_I = 1060^\circ\text{C}$); середня крива отримана відразу нижче ліквідусу ($T_{II} = 1050^\circ\text{C}$); нижня крива отримана за кімнатної температури (фази: 1–Ni, 2–Ti, 3–(Ni,Fe)Ti₂).

які належать кристалічній фазі, є дуже широкими, що пояснюється малими розмірами кристалітів. Наближаючись до лінії ліквідусу, найбільш високотемпературні інтерметалічні сполуки (Ni,Fe)Ti₂ кристалізуються першими. Залишкова рідка фаза збагачується на титан, таким чином, формуються кристаліти (Fe,Ni)Ti, які можуть залишатися на певний час на поверхні м'якого сплаву завдяки своїм дуже малим розмірам. Температуру, за якої з'являються кристалічні піки на фоні дифракційної картини від рідкої фази, можна розглядати як температуру, близьку до точки ліквідусу.

На нижній кривій, отриманій за кімнатної температури, піки, що відповідають фазам (Fe,Ni)Ti, не спостерігаються. Аналогічні рентгеноструктурні дослідження проведено для інших сплавів системи Fe–Ni–Ti. Температури ліквідусу, що за оцінками структурного дослідження заходяться між температурами T_I і T_{II} , наведено в табл. 2.

3.4 Дослідження мікроструктури

Для кращого розуміння поведінки кристалізації збагачених титаном сплавів Fe–Ni–Ti, мікроструктуру затвердлених зразків після лиття і зразків після експериментів ДТА аналізували за допомогою SEM і EPMA. На рис. 6 показано мікроструктуру таких зразків, а в табл. 1 представлено фазові склади, визначені з EPMA.

З досліджених сплавів, тільки Fe_{15.0}Ni_{18.3}Ti_{66.7} виявляє трифазну мікроструктуру β-Ti, (Ni,Fe)Ti₂ і (Fe,Ni)Ti (рис. 6(a)). При цьому (Fe,Ni)Ti є первинною фазою,

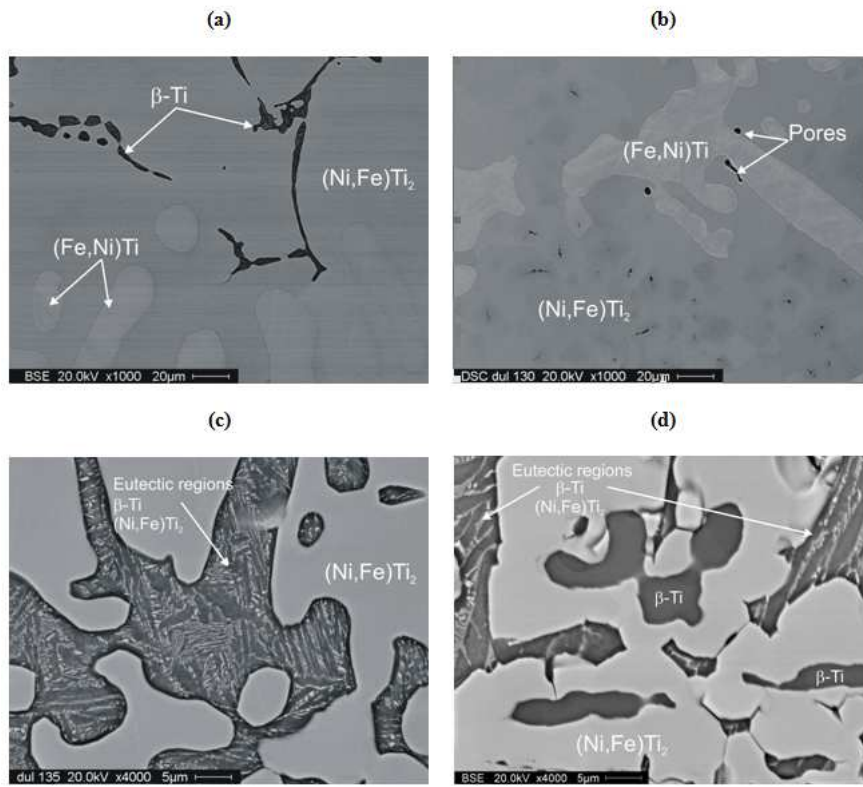


Рис. 6: Мікроструктура сплавів: (а) – $\text{Fe}_{15.0}\text{Ni}_{18.3}\text{Ti}_{66.7}$, (б) – $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$, (с) – $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$, (д) – $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Ti}_{80.0}$.

яка повністю оточена $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ (другою фазою). У деяких ділянках між зернами $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ можна спостерігати невеликі ділянки β -Ti. Сплави $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$, $\text{Fe}_{10.0}\text{Ni}_{23.3}\text{Ti}_{66.7}$ і $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{32.5}\text{Ti}_{62.5}$ виявили двофазову мікроструктуру з $(\text{Fe, Ni})\text{Ti}$ як первинну фазу і $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ як вторинну.

Як приклад, на рис. 6(б) показано мікрознімок сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$. $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ очевидно формується внаслідок перитектичної реакції $L + \text{NiTi} \leftrightarrow \text{NiTi}_2$. На рис. 6(с) показано мікроструктуру сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$ з зернами $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ як основної фази, і шарувату мікроструктуру, що складається з β -Ti і $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$.

На рис. 6(г) показано мікроструктуру сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Ti}_{80.0}$ з β -Ti, $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$ (як первинної та вторинної фаз) і шарувату мікроструктуру, що складається з β -Ti, $(\text{Ni,Fe})\text{Ti}_2$. Результати узгоджуються з даними ВРА за кімнатної температури, як можна бачити на рис. 5, наприклад, для сплаву $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$.

4 Обговорення результатів

4.1 Вплив методу дослідження на визначення температури ліквідусу

Як видно з табл. 2, різниця в температурах ліквідусу, визначених різними методами (ДТА, ЕП, ВРА), може досягати 42°C . Загалом, вимірювання ВРА давали найвищі значення, а ДТА – найнижчі. Результати вимірювання $\sigma(T)$ у деяких випадках ($\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$, $\text{Fe}_{10.0}\text{Ni}_{23.3}\text{Ti}_{66.7}$) наближалися до значень, отриманих з ДТА, тоді як, наприклад, для сплавів $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{32.5}\text{Ti}_{62.5}$ і $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$ є ближчими до результатів ВРА.

Істотна відмінність між експериментальними методами полягає в тому, що температури ліквідусу ДТА взято з кривих нагріву, у випадку визначення температури з даних електропровідності використано криві охолодження, а ВРА проводили за постійної температури. Процес плавлення-кристалізації зазвичай супроводжується певним температурним гістерезисом фізичних властивостей. Діапазон плавлення може бути розширений до більш високих температур, якщо відбувається швидке нагрівання. Проте швидкості нагрівання (охолодження) $10^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$, підтримувані під час експерименту, є відносно повільними, і для всіх тестів використано однакові швидкості, тому це не може бути єдиним поясненням відмінностей у результатах. Крім того, в разі вимірювань ДТА цей ефект у значній мірі компенсований за допомогою процедури калібрування.

Вимірювання $\sigma(T)$ виявили певний температурний гістерезис, і тому використано тільки криві охолодження. Температура початку кристалізації T_L (температура ліквідусу) під час охолодження є нижчою від температури завершення плавлення T_M під час нагрівання. Тому точка перегину кривої $\sigma(T)$ в процесі охолодження є значно краще вираженою, тоді як у випадку плавлення перегин набагато більше розмитий. T_L залежить від швидкості охолодження, від температури перегріву, а також від часу витримки за найвищих температур (ступінь гомогенності); іншими словами, T_L залежить від умов зародження кристалів.

Щодо відмінності між номінальною і фактичною температурами в зразку, то можна припустити, що під час вимірів ДТА та $\sigma(T)$ внаслідок низької швидкості нагріву-охолодження і положення термопар ця різниця буде незначною. З урахуванням точності показів термопар, точність ДТА не гірша, ніж $\pm 1^{\circ}\text{C}$, тоді як у випадку $\sigma(T)$ точність становить $\pm 3^{\circ}\text{C}$. У ВРА експериментах температура зразка може бути дещо нижчою, ніж задана, тому що термопара розміщена не точно біля зразка. У зв'язку з тривалим часом витримки за постійної температури можна припустити, що точність вимірювань ВРА становить $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Ще одна відмінність між експериментальними методами полягає у використанні різних матеріалів тигля, що в різній мірі взаємодіють з розплавом. У разі вимірювань ДТА використано тиглі з Al_2O_3 з покриттям Y_2O_3 . І хоч взаємодія між Ti і Y_2O_3 термодинамічно мало ймовірна, деякі реакції з тиглем мають місце, що призводить до забруднення сплавів або до зміни складу.

В експериментах з вимірювання $\sigma(T)$ реакції розплаву зі стінками тигля також можливі. І хоч особлива конструкція вимірювальної комірки мінімізує похибку у визначенні абсолютних значень $\sigma(T)$, незначна зміна складу сплаву і поява забруднень,

що також впливають на температуру ліквідусу, не виключені. У ВРА експериментах внаслідок тривалої витримки за постійних температур реакції з тиглем, ймовірно, найбільш виражені, що також зумовлює зміни складу розплаву під час вимірювань. Крім того, незважаючи на використання аргону, у камері можливі залишки кисню, які будуть поглинуті розплавами, збагаченими Ti. Тому вплив забруднень на температури ліквідусу видається найбільш вираженим саме у ВРА експериментах. Зазначимо, що для всіх трьох методів вимірювань вплив забруднення важко оцінити кількісно.

Іншим важливим чинником, що впливає на точне вимірювання температури ліквідусу, є точність оцінки даних. У ДТА температуру, за якої виникає ендотермічний пік, може бути визначено з високою точністю ($\pm 1^\circ\text{C}$). Однак, як згадувалося вище, цей пік може не спостерігатися. На залежностях $\sigma(T)$ є завжди добре виражений злам, коли починається кристалізація. T_L визначається як точка перетину між лініями, отриманими з лінійної інтерполяції електропровідностей у рідкому і частково затверділому стані. На відміну від сигналу ДТА, результати вимірювань $\sigma(T)$ показали більший розкид, який впливає на точне визначення T_L , що може бути визначено з похибкою $\pm 5^\circ\text{C}$. Вимірювання ВРА проводилися за постійних температур, тому T_L перебуває в інтервалі між температурами T_{I1} і T_{I2} , що в нашому випадку становить $\pm 5^\circ\text{C}$. Похибки, наведені в табл. 2, оцінено як сума похибок самих вимірювань та оцінки даних. Отримані результати доводять, що визначення температур ліквідусу збагачених титаном розплавів системи Fe-Ni-Ti можливе лише в певних межах точності.

4.2 Порівняння результатів експерименту з моделюванням

Для порівняння результатів експерименту та термодинамічного моделювання отримані дані вимірювань нанесено на розраховані вертикальні перерізи для 66,7 ат.% Ti і 5 ат.% Fe, відповідно (рис. 7 і 8).

Ізоплети для 66,7 ат.% Ti, досліджені в ряді робіт [13–15, 23, 24], також представлено на рис. 7. Зазначимо, що результати [15] за 800°C і 1000°C , отримано з мікроструктурних досліджень відпалених зразків, а не з вимірів ДТА. Зі збільшенням вмісту Ni зростало відхилення експериментально визначених температур ліквідусу від розрахункових. Найбільше відхилення спостерігається в результатах, отриманих за допомогою ВРА.

Температури початку кристалізації добре узгоджуються з результатами розрахунків у припущенні трифазової мікроструктури $L + (\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti} + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$. Однак ніякого переходу від фазового поля $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti} + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ до $L + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ сигнали ДТА не виявили. Крім того в роботі [15] показано існування однофазової області $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ замість двофазової $(\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti} + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$. Припускається, що двофазова область $L + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ охоплюється тільки дуже вузьким температурним діапазоном. Піки, що відповідають переходу від однофазового $(\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ до двофазового $L + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ поля, а також від $L + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$ до трифазового поля $L + (\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti} + (\text{Ni},\text{Fe})\text{Ti}_2$, перекриваються і не можуть бути виділені. Щодо мікроструктур, показаних на рис. 6(a) і 6(b), то виявлено, що максимум на моноваріантній лінії $L + (\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti} \leftrightarrow (\text{Fe},\text{Ni})\text{Ti}_2$ з'являється між 18,3 і 23,3 ат.% Ni, на відміну від розрахункового значення, що становить приблизно 12 ат.% Ni.

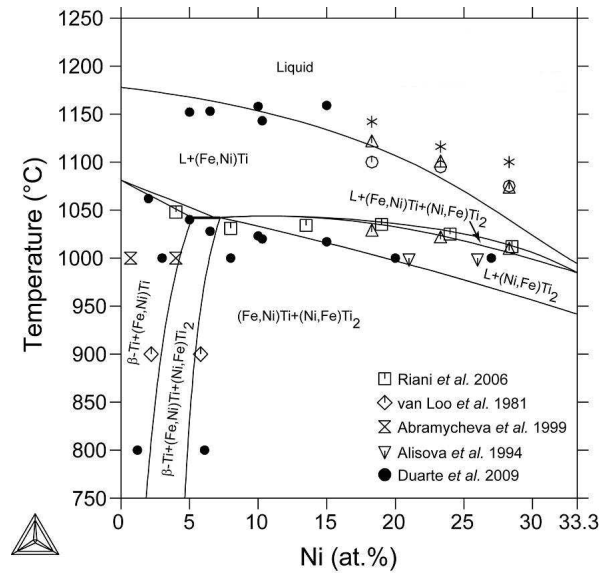


Рис. 7: Розрахований вертикальний переріз для 66.7 ат. % Ті та експериментальні дані даної роботи та робіт [10,13-15,24], з використанням термодинамічних параметрів з 16.

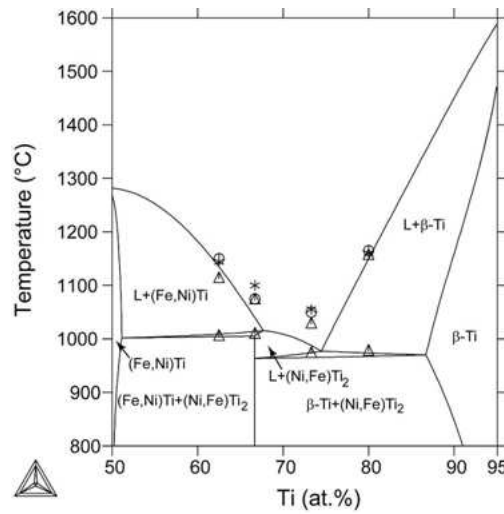


Рис. 8: Розрахований вертикальний переріз для 5 ат. % Fe та експериментальні дані даної роботи з використанням термодинамічних параметрів з 16.

Експериментально визначені температури ліквідусу розплавів $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{32.5}\text{Ti}_{62.5}$ та $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{15.0}\text{Ti}_{80.0}$ добре узгоджуються з розрахунковими значеннями, а в розплавах $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{21.7}\text{Ti}_{73.3}$ та $\text{Fe}_{5.0}\text{Ni}_{28.3}\text{Ti}_{66.7}$ максимальне відхилення розрахункових температур від експериментально визначених становило, відповідно, 61°C і 67°C . Однак

в останніх двох розплавах виявлено добре узгодження температур солідусу з розрахованими, тоді як в перших двох розплавах розбіжності були більшими. Незважаючи на розбіжності між отриманими різними методами значеннями T_L , результати, отримані в даній роботі, свідчать про необхідність часткової переоцінки потрійної система Fe–Ni–Ti.

5 Висновки

Температури ліквідусу збагачених титаном розплавів Fe–Ni–Ti, визначені за допомогою ДТА, електропровідності та ВРА експериментів, відрізнялися в діапазоні до до 42°C, причому найвищі значення T_L отримано за допомогою вимірювань ВРА, що зумовлено більшим впливом зовнішніх факторів на умови експерименту. Різницю в значеннях T_L пояснено різною точністю експериментальних методів, а також реакцією розплаву досліджуваного зразка з матеріалом тигля. Такі реакції можуть стати причиною зміни композиції зразка та його забруднення, що впливають на процес плавлення. Однак численні повторні дослідження дозволили встановити достовірні середні значення температур ліквідусу (з відповідними похибками) для різних сплавів.

Ці значення зіставлено з розрахунковими вертикальними перерізами при 66,7 ат.% Ti та 5 ат.% Fe, отриманими з ThermoCalc моделювання на основі даних, отриманих у роботі [16]. Суттєві відмінності, виявлені між виміряними та розрахованими значеннями T_L , свідчать про необхідність часткової переоцінки системи Fe–Ni–Ti.

Дана робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (Науково-дослідна робота ФЛ-147П).

Список використаної літератури

1. *J. A. Shaw, D. S. Grummon, J. Foltz*, Smart Mater. Struct. **16**, 170 (2007).
2. *A. Guedes, F. Viana, A.M.P. Pinto, M.F. Vieira*, Mater. Sci. Forum. **587-588**, 425 (2008).
3. *T. Tetsui*, Intermetallics. **9**, 253 (2001).
4. *I.C. Wallis, H.S. Ubhi, M.P. Bacos et al.*, Intermetallics. **12**, 303 (2004).
5. *R.K. Shiue, S.K. Wu, Y.T. Chen, C.Y. Shiue*, Intermetallics. **16**, 1083 (2008).
6. *T. Noda, T. Shimizu, M. Okabe, T. Iikubo*, Mater. Sci. Eng. **A 1-2**, 613 (1997).
7. *G. Jiang, D. Mishler, R. Davis et al.*, J. Biomed. Mater. Res. **B 2**, 316 (2005).
8. *K.P. Gupta* Phase diagrams of ternary nickel alloys, Part 1, Monograph series on alloy phase diagrams (Calcutta: Indian Institute of Metals, 1990).
9. *K.P. Gupta*, J. Phase Equilib. **22**, 171 (2001).
10. *G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro et al.*, Intermetallics. **14**, 1312 (2006).
11. *G. Ghosh*, in Light Metal Systems, Part 4, **11A4**, eds G. Effenberg, S. Ilyenko (Berlin Heidelberg: Springer, 2006).

12. *R. Vogel, H. S. Wallbaum*, Arch. Eisenhüttenwesen. **12**, 299 (1938).
13. *S.P. Alisova, P.B. Budberg, T.I. Barmina, N.V. Lutskaya*, Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Metall. **1**, 158 (1994).
14. *P. Riani, G. Cacciamani, Y. Thebault, J. Lacaze*, Intermetallics. **14**, 1226 (2006).
15. *L.I. Duarte, U.E. Klotz, C. Leinenbach et al.*, Intermetallics. **18**, №3, 374 (2010).
16. *J. De Keyzer, G. Cacciamani, N. Dupin, P. Wollants*, Calphad. **33**, 109 (2009).
17. *J. K. Kivilahti, O. B. Tarasova*, Metall. Trans. **A 18A**, 1679 (1987).
18. *Y. Plevachuk, S. Mudry, V. Sklyarchuk et al.*, J. Mater. Sci. **42**, 8618 (2007).
19. *Y. Plevachuk, S. Mudry, V. Sklyarchuk et al.*, Int. J. Mat. Res. **100**, 689 (2009).
20. *Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk*, Meas. Sci. Technol. **12**, №1, 23 (2001).
21. *L. Kaufman, H. Bernstein* Computer calculation of phase diagrams (New York: Academic Press, 1970).
22. *B. Sundman, B. Jansson, J.O. Andersson*, Calphad. **9**, 153 (1985).
23. *F.J.J. Van Loo, J.W.G.A. Vrolijk, G.F. Bastin*, J. Less-Common Met. **77**, 121 (1981).
24. *N.L. Abramychева, I.V. Vyunitskii, K.B. Kalmykov, S.F. Dunaev*, Vestn. Mosk. U. Khim. **40**, 139 (1999).

Стаття надійшла до редакції 11.11.2014
прийнята до друку 9.12.2014

STRUCTURE AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF TERNARY Fe–Ni–Ti ALLOYS

Yu. Plevachuk, V. Sklyarchuk, A. Korolyshyn

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua*

Despite its significant technical relevance, a number of uncertainties remains regarding the Fe–Ni–Ti ternary system. These concern phase relations, the solidus-liquidus range and the liquidus projection, especially in the Ti-rich corner. In this study the melting and solidification behaviour of Ti-rich Fe–Ni–Ti alloys were characterized by differential thermal analysis, electrical conductivity measurements and high-temperature X-ray diffraction. Combining these different methods allowed us to determine the liquidus temperatures more precisely than with DTA measurements alone. The results were compared with calculated values using the ThermoCalc software package.

Key words: intermetallics alloys; differential thermal analysis; x-ray diffraction; electrical conductivity; microstructure; phase transformation

СТРУКТУРА И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СПЛАВОВ Fe–Ni–Ti

Ю. Плевачук, В. Склярчук, А. Королишин

Львовский национальный университет имени Ивана Франко

ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина

e-mail: plevachuk@mail.lviv.ua

Широко применяемые в промышленности тройные сплавы Fe–Ni–Ti все еще изучены недостаточно. Это касается фазовых соотношений, диапазонов солидус-ликвидус и проекций ликвидуса, особенно в области, обогащенной Ti. В этой работе проведены экспериментальные исследования процессов плавления и кристаллизации обогащенных Ti сплавов Fe–Ni–Ti с помощью измерений электропроводности, дифференциального термического анализа и высокотемпературного рентгеноструктурного анализа. Сочетание различных методов позволили определить температуры ликвидуса точнее, чем только из данных ДТА. Результаты сравнивались с расчетными значениями, полученными из программного пакета ThermoCalc.

Ключевые слова: интерметаллические сплавы, дифференциальный термический анализ, высокотемпературный рентгеноструктурный анализ, электропроводность, микроструктура, фазовые превращения