НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГОНЧАРУК ДМИТРО АНДРІЙОВИЧ

УДК 621.762

ДИСЕРТАЦІЯ

Закономірності впливу легування галієм на формування структури і властивостей спечених матеріалів функціонального призначення на основі Fe та Al

Спеціальність 05.16.06 – «Порошкова металургія і композиційні матеріали»

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____Д. А. Гончарук

Науковий керівник: **Баглюк Геннадій Анатолійович**

член-кореспондент НАН України,

доктор технічних наук, професор

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Гончарук Д. А. Закономірності впливу легування галієм на формування структури і властивостей спечених матеріалів функціонального призначення на основі Fe та Al – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 «Порошкова металургія і композиційні матеріали» (13 Механічна інженерія). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Дисертація присвячена **вирішенню науково-технічної задачі** – розробленню новітніх порошкових магнітострикційних матеріалів з оптимальним комплексом магнітних і механічних характеристик та підвищеною корозійною стійкістю на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також вивчення закономірностей впливу технологічних режимів виготовлення на основні функціональні та фізико-механічні властивості спечених матеріалів.

Вивчено особливості фазо- та структуроутворення в порошкових матеріалах систем Fe-Ga, Al-Ga та Fe-Al-Ga та досліджено конкуруючий вплив Al та Ga на структуро- та фазоутворення матеріалів Fe-(17…22) % мас.(Ga+Al). Вивчено вплив легуючих домішок Ni та Ga на процеси термічного синтезу в системах Fe-(Ti-C) та Fe-(Ti-B_4C) та виявлено підвищення опору корозії при одночасному легування їх B і Ga.

Вивчено вплив Al та боридів, нітридів і карбідів титану на характеристики пружності і міцності матеріалів системи Fe-Ga в умовах стискання та вигину. Найбільший ефект зміцнення виявлений в матеріалі складу (Fe-21,4Ga)-5% об. TiB_2, для якого межа пружності становить близько 1000 МПа, а міцність наближається до 1500 МПа. Розроблено дослідний стенд для фіксації залежностей магнітної індукції в феромагнітних матеріалах від напруженості зовнішнього магнітного поля. Встановлено, що матеріали Fe-22,5 % Ga, (Fe-22,5 % Ga)+5% об.(TiB_2;TiC;TiN) та Fe-19,3Ga-1,75Al мають магнітострикцію вище 210, 180…150 та вище 130 ppm відповідно. Ці показники перевищують рівень промислових магнітострікційних матеріалів на основі Fe, легованих Ni, Co, V, Mo, Cr (50…100 ppm) та порошкових сплавів Fe-22 % мас. Ga (80…150 ppm). Розроблені порошкові матеріали мають переваги перед литими матеріалами Fe-Ga, оскільки вже на етапі компактування сумішей можна отримувати необхідну форму і товщину виробів.

Ключові слова: Fe-Ga, Al-Ga, Fe-Al-Ga, галфеноли, магнітні властивості, магнітострикція, порошкові матеріали.

ANNOTATION

Honcharuk D. A. Regularities of the influence of gallium doping on the formation of the structure and properties of sintered materials of functional purpose based on Fe and Al. Qualification scientific work in the form of a manuscript.

Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences in the specialty 05.16.06 "Powder Metallurgy and Composite Materials" (13 Mechanical Engineering). – Institute of Problems of Materials Science named after I. M. Frantsevich NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation is devoted to solving a scientific and technical problem – the study of phase and structural transformations in the systems Fe Ga and Fe Ga Al and the development of powder magnetostrictive materials based on them with an optimal set of magnetic, mechanical and anti-corrosion characteristics.The features of phase and structure formation in powder materials of the Fe-Ga, Al-Ga and Fe-Al-Ga systems were studied and the competing influence of Al and Ga on the structure and phase formation of materials Fe-(17…22) wt.% (Ga+Al) was investigated. The influence of alloying impurities Ni and Ga on the processes of thermal synthesis in the Fe-(Ti-C) and Fe-(Ti-B_4C) systems was studied and an increase in corrosion resistance was found with simultaneous alloying of them with B and Ga.The influence of Al and borides, nitrides and carbides of titanium on the characteristics of elasticity and strength of materials of the Fe-Ga system under compression and bending conditions was studied. The greatest strengthening effect was found in the material of the composition (Fe 21.4Ga) 5 vol.% TiB2, for which the elastic limit is about 1000 MPa, and the strength approaches 1500 MPa. A research stand has been developed to record the dependences of magnetic induction in ferromagnetic materials on the strength of the external magnetic field. It has been established that the materials Fe 22.5 % Ga, (Fe 22.5 % Ga) + 5% vol. (TiB_2;TiC;TiN) and Fe 19.3Ga 1.75Al have magnetostriction above 210, 180…150 and above 130 ppm, respectively. These indicators exceed the level of industrial magnetostrictive materials based on Fe, doped with Ni, Co, V, Mo, Cr (50…100 ppm) and powder alloys Fe 22 wt. % Ga (80…150 ppm). The developed powder materials have advantages over cast Fe-Ga materials, since the required shape and thickness of the products can be obtained already at the stage of compaction of the mixtures.

Keywords: Fe-Ga, Al-Ga, Fe-Al-Ga, galphenols, magnetic properties, magnetostriction, powder materials.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз

1. Bagliuk, G.B., Maximova, G.O, **Goncharuk, D.A.** Molchanovska G.M., Shishkina Yu.O. The Structurization and Phase Formation of Fe–Ti–Ni–B_4C Alloys in Thermal Synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* 2022. Vol. 61, P. 169–179. https://doi.org/10.1007/s11106-022-00304-x. Індексується міжнародною наукометричною базою даних SCOPUS. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень, участь у написанні статті).*

2. Bagliuk, G., Maksimova, G., Mamonova, A**. Goncharuk D.** The Structure and Phase Composition Acquired by Fe–Ti–Ni–C Alloys in Thermal Synthesis. Powder Metall Met Ceramics, 2020. Vol. 59, P.171–178. https://doi.org/10.1007/s11106-020-00149-2. Індексується міжнародною наукометричною базою даних SCOPUS (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні та обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень та їх обробці, участь в дослідженні механічних властивостей, участь у написанні статті*)..

3. Bagliuk G., Maximova G., Bezdorozhev A. , **Goncharuk A.** Effect of Ni addition on structure formation at in-situ synthesis of TiC hardened Fe-based powdered alloy. *Material Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*, Year III, Iss. 5, 2017. P.172-175. https://stumejournals.com/journals/ms/2017/5/172. *(Особистий внесок здобувача полягаєв участі при отриманні зразків для досліджень, в участі в обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень).* Індексується науко метричними базами даних WorldCat та Google Scholar.

4. **Goncharuk, D.A.,** Baglyuk, G.A. Interaction between Fe–Ti–B_4C Powder Charge Components During Heating. *Powder Metalurgy and Metal Ceramics,* 2013. Vol. 51. P.547–553. https://doi.org/10.1007/s11106-013-9466-1/ Індексується міжнародною наукометричною базою даних SCOPUS. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень, участь у написанні статті).*

5. Бошицкая Н.В, Кущевская Н.Ф., Баглюк Г.А., Куровский В.Я., **Гончарук Д.А.** Сравнительная характеристика нанопорошков на основе железа, полученных синтезом из оксалатов и цитратов. Доповіді Національної академії наук України. — 2014. № 2. С. 92-97. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в обробці даних досліджень, участь у написанні статті).*

Статті у наукових фахових виданнях України

6. **Гончарук Д.А.,** Баглюк Г.А., Хоменко О.І., Новиченко В.М., Грипачевський О. М. Структура і властивості матеріалів Fe-Al-Ga в області концентрацій, збагачених залізом. Успіхи матеріалознавства, 2024. Вип. № 8/9, Київ: ІПМ ім.І.М. Францевича НАН України, С. 97-111. https://doi.org/10.15407/materials2024.08-09.010. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

7. **Гончарук Д.А.**, Гріпачевський О.М., Хоменко О.В., Молчановська Г.М., Максимова Г.О. Дослідження особливостей формування структури сплаву Fe-55% мас. Ga. *Наукові нотатки*, 2022. Вип. № 73. с. 171-176. https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.73. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведені металографічних досліджень та їх обробці, участь в обробці рентгенографічних досліджень участь у проведенні механічних властивостей, написання статті).*

8. **Гончарук Д.А.,** Хоменко О.І., Молчановська Г.М., Новіченко В.М. Особливості структуро- та фазоутворення в системі Fe-Ga-Al. *Успіхи матеріалознавства,* 2022. Вип. № 4/5, Київ: ІПМ ім.І.М. Францевича НАН України, С. 65-73. https://doi.org/10.15407/materials2022.04-05.065. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

9. **Гончарук Д.А.,** Баглюк Г.А., Хоменко А.А. Новые конструкции высокоэнергетических устройств для тонкого измельчения порошковых материалов. Вісник національного технічного університету «ХПІ», Харків, 2013. № 57 (1030) с. 154–159. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

10. **Гончарук, Д. А.,** Баглюк Г. А. Реакционный термический синтез композитной губки из брикетированных порошковых смесей систем Fe-Ti-B-C. Вісник НТУУ «КПІ». Машинобудування : збірник наукових праць, 2011. Вип. № 61, т.2. С.155-159. https://ela.kpi.ua/items/cefd8b86-5d52-4797-b9b8-a28d050c7c71. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні та обробці даних рентгенографічних, металографічних та дилатометричних досліджень та їх обробці, участь у написанні статті)*.

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

11. **Goncharuk D.,** Keba B., Vlasenko A. *Third International Students and Post-graduates Conference. Combined with «Kyiv School: Data Science on Materials». In the Framework of the 21st International Conference «CODATA - 21». To high technologies on the base of advanced physical materials science research and computer modeling. Development to 100th anniversary birthday of Academician V.N. Grydnev. NTUU «KPI»,* Kyiv, 30 september – 05 october 2008. P.P. 33-34. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).
12. Баглюк Г.А., Хоменко О.І., **Гончарук Д.А.** Апаратно-програмний комплекс для дослідження структурних змін деформованого матеріалу. *II Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування», Луцьк-Світязь, 1-6 червня 2009 р.;* (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в дослідженнях механічних властивостей*).
13. **Гончарук Д. А.,** Хоменко О. В., Баглюк Г.А., Грипачевський О. М.,Новиченко В. М. Дослідження особливостей формування структури сплавів в системі Fe-Ga-Al. *Proceed. IX International scientific and practical conference «Theoretical and Experimental Research in Materials Science and Mechanical Engineering»*. Тези. Луцьк,: Вежа-Друк. 2023. с. 142-145. https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/THEORETICAL-AND-PRACTICAL-METHODS-OF-SCIENCE-DEVELOPMENT.pdf; (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).
14. **Гончарук Д.А.,** Баглюк Г.А., Мамонова А.А. Фазовий состав композитов системи Fe-Ti-C, полученных реакционным синтезом. *Матеріали міжнародної конференції «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ЕЕ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА»,* 27-30 листопада 2012 р. ІПМ НАНУ, Київ. С. 309. http://www.materials.kiev.ua/conferences/PM_2012/Prelim%20Programme-60-years-IPMS(2).pdf. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).
15. Баглюк Г.А., **Гончарук Д.А.,** Реакционный термический синтез композитной губки из порошковых смесей системи Fe-Ti-B-C. Українсько-німецька конференція з машинобудування «Нові матеріали та технології в машинобудуванні-2011». Київ, Україна, 13-14 квітня 2011 р. Вісник НТУУ «КПІ» МАШИНОБУДУВАННЯ № 61, том 2. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

16. Баглюк Г.А., **Гончарук Д.А.** Mechanism of structure formation in the reaction of thermal synthesis from composite powders in Fe-Ti-H-C-B system. VII International Conference "Quality Strategy in Industry and Education", July 3-10, 2011, Varna, Bulgaria. Vol. 3. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, написання статті*).

17. **Гончарук Д.А.,** Клименко Г.В., Дядун В.М. Особливості структуроутворення при реакційному спіканні порошкових сумішей системи Ti-Fe-C(B). Науково-практична конференція молодих вчених «Метали: одержання, обробка, застосування», присвячена 50-річчю заснування ФТІМС НАН України, Київ, 28-29 травня 2008 р., с.151-154; (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

Список публікацій здобувача, які додатково відображають наукові результати дисертації

18. Патент UA 74791 Кущевська Н.Ф., Бошицька Н.В., Куровський В.Я.,Перекос А.О., **Гончарук Д.А.** Спосіб отримання нанодисперсного магнітного порошку заліза з високою питомою поверхнею Опубл. Бюл. № 21, 12.11.2012 (*Особистий внесок здобувача полягає в участі в розробці способу отримання порошку*).

19. Патент UA 50786 B02/C1900. Баглюк Г. А., **Гончарук Д.А.** Вібраційний млин. Опубл. Бюл. № 12, 25.06.2010. (*Особистий внесок здобувача полягає в участі в розробці конструкції млина, участь у написанні патенту*).

20. Патент UA 78065 B22/F300. Баглюк Г. А., **Гончарук Д.А.** Спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних зносостійких матеріалів. Опубл. Бюл. № 5, 11.03.2013. (*Особистий внесок здобувача полягає в участі в розробці технологічної схеми, участь у написанні патенту*).

21. Патент UA 81533 G01/F1700. Хоменко О. І., Баглюк Г.А., **Гончарук Д. А.** Пристрій для вимірювання об’єму тіла довільної форми. Опубл. Бюл. № 13, 10.07.2013. (*Особистий внесок здобувача полягає в участі в розробці конструкції пристрою, участь у написанні патенту*).

ЗМІСТ

ВСТУП 11

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 18

1.1Розробки магнітострикційних матеріалів на основі заліза 18

1.1.1 Магнітострикційні характеристики матеріалів на основі заліза та сфери їх застосування 19

1.1.2 Сучасний стан досліджень діаграм стану систем Fe-Ga, Al-Ga та Fe-Al-Ga 24

1.2 Умови отримання та легування сплавів Fe-Ga 36

1.2.1 Структура і властивості литих сплавів Fe Ga 36

1.2.2 Розробки та застосування порошкових матеріалів Fe Ga 42

1.2.3 Вплив легування алюмінієм, та перехідними і рідкісноземельними металами на структуру та властивості ґалфенолів 46

1.2.4 Перспективи використання ефекту дисперсного зміцнення ґалфенолів для покращення їхніх властивостей 51

1.3 Висновки за літературним оглядом. Формулювання науково-технічного завдання 56

РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ 60

2.1. Характеристики вихідних матеріалів 60

2.2. Умови отримання зразків для досліджень матеріалів систем Fe-Ga, Al-Ga та Fe-Al-Ga 60

2.2.1 Отримання лігатурного сплаву Fe-55 % мас.Ga 60

2.2.2 Отримання матеріалів системи Al-Ga 62

2.2.3 Отримання матеріалів системи Fe-Ga-Al 64

2.3 Отримання зразків для досліджень термічного синтезу карбідів і боридів в матеріалах систем Fe-Ti-C(B4C) та Fe-Ga(Ni)-Ti-C(B_4C) 67

2.3.1 Виготовлення модельного сплаву для визначення оптимальних умов

синтезу карбідів і боридів 67

2.3.2 Виготовлення зразків для досліджень систем Fe-Ni-Ti-C та Fe-Ni-Ti-B4C 68

2.3.3 Виготовлення зразків з сумішей систем (Fe-Ga)-Ti -C та (Fe-Ga)-Ti-B4C 70

2.4. Виготовлення зразків Fe-Ga, легованих дисперсними частинками високомодульних сполук TiC, TiB2 та TiN 72

2.5. Мікроструктурні методи дослідження та диференційний термічний аналіз 73

2.6 Методики випробувань властивостей зразків 74

2.6.1 Корозійні випробування 74

2.6.2 Механічні випробування 76

2.6.3 Визначення електричного опору 77

2.6.4 Магнітні випробування 77

РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ Fe-Ga, Al-Ga ТА Fe-Ga-Al 78

3.1 Дослідження умов отримання матеріалів системи Fe-Ga 78

3.2 Особливості структуроутворення в системі Al-Ga 84

3.3 Структура і властивості матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених алюмінієм 90

3.4. Структура і властивості матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених залізом 107

3.5 Висновки за розділом 117

РОЗДІЛ 4 ТЕРМІЧНИЙ СИНТЕЗ КАРБІДІВ І БОРИДІВ В СИСТЕМАХ Fe-Ti-C(B4C), Fe-Ni-Ti-C(B_4C) ТА (Fe-Ga)-Ti-C(B_4C) 120

4.1 Термічний синтез карбідів і боридів в залізовмісних матеріалах 121

4.1.1 Термодинамічний аналіз реакцій в системі Fe-Ti-C(B_4C) 121

4.1.2 Експериментальні дослідження особливостей фазоутворення при термічному синтезі матеріалів системи Fe-Ti-B_4C 126
4.1.3 Експериментальне дослідження фазо- та структуроутворення в матеріалах системи Fe-Ni-Ti-C(B_4C) 130
4.1.4 Експериментальне дослідження фазо- та структуроутворення в системах (Fe-Ga)-Ti-C(B_4C) 137
4.2 Висновки за розділом 153
РОЗДІЛ 5 МЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І КОРОЗІНА СТІЙКІСТЬ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Ga 155
5.1 Механічні та електрорезистивні властивості матеріалів на основі систем Fe-Ga, Fe -Ga-Al та (Fe-Ga)-TiC(TiB_2, TiN) 156
5.2 Корозійні випробування матеріалів на основі системи Fe-Ga, 159
5.3 Висновки за розділом 166
РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА ПЕРЕВІРКА МАГНІТОСТРІКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Ga 169
6.1 Обгрунтування вибору методу вимірювання магнітострикції досліджуваних матеріалів 169
6.2 Оцінка коефіцієнту магнітострикції матеріалів на основі системи Fe-Ga, 173
6.3 Висновки за розділом 181
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 182
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 185
ДОДАТКИ 203

ВСТУП

Актуальність теми. Застосування магнітострикційних матеріалів засноване на явищі магнітострикції і магнітопружному ефекті, тобто зміні розмірів тіла в магнітному полі і магнітних властивостей матеріалу при механічних впливах. Серед поширених елементів відчутним магнітострикційним ефектом володіють Fe, Co і Ni, серед рідкоземельних металів – Dy, Tb, Gd, Gl. Магнітні матеріали переважно є сплавами, хоча існують й кераміки (ферити), що не проводять електричний струм. До магнітострикційних матеріалів відносяться матеріали системи Fe-Ga, магнітні властивості яких відомі понад 50 років. Проте інтерес до цих сплавів різко зріс на початку 2000 років, коли у США були розроблені феромагнітні сплави на основі подвійної системи Fe-Ga, названі ґалфенолами (Galfenol: абревіатура утворена від Gallium, Ferrum, NOL–The Naval Ordnance Laboratory) Ґалфеноли мають велику магнітострикцію насичення серед сплавів на основі заліза - до 400 ppm (1 ppm=10^{-6}) в монокристалах. Вони стали альтернативою залізовмісним сплавам з високим вмістом рідкісноземельних елементів (напр. Terfenol-D, що має склад $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$), і які характеризуються низькими механічними властивостями. Найкращі функціональні властивості в ґалфенолах досягаються при вмісті Ga близько 17…19 або 27…29 ат. %. У міру збільшення вмісту Ga у Fe–Ga-сплавах їхня структура стає більшою складною, і при термічних впливах має місце цілий каскад фазових перетворень першого та другого роду, які дотепер є недостатньо вивченими.

Наразі сплави Fe–Ga активно використовуються в електронних приладах, таких як гідроакустичні локатори, датчики ехолокації, засоби підводного зв’язку, тощо. Але і дотепер фізичні причини формування їх функціональних властивостей є значною мірою нез’ясованими, незважаючи на багаторічні зусилля. На питання чому немагнітний Ga радикально збільшує магнітострикцію в сплавах заліза, і чому на залежності константи магнітострикції від вмісту Ga спостерігаються всього два максимуми, однозначної відповіді немає дотепер. Ця прогалина у наших знаннях пов'язана з

браком інформації щодо структурних трансформацій при термообробці цих матеріалів. Використання традиційного набору металознавчих методик, таких як металографічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, магнітна віброметрія, комплекс механічних випробувань та ін., хоча і допомогло вивчити багато особливостей фазових перетворень в ґалфенолах, але не дало відповіді на основне питання про природу їх високої магнітострикції.

Тому, **актуальність теми** полягає в необхідності вивчення фазових та структурних перетворень в матеріалах на основі системи Fe-Ga, без яких неможливо наразі вирішення проблем, виникаючих у ході подальших досліджень галфенолів.

Мета дослідження. Мета роботи - дослідження особливостей фазо-структуроутворення в порошкових матеріалах системи Fe-Ga, та вплив легуючих компонентів на ці процеси. Розроблення порошкових магнітострикційних матеріалів з оптимальним комплексом магнітних та механічних характеристик та визначення рівня корозійної стійкості цих матеріалів.

Для досягнення поставленого мети треба було вирішити **наступні завдання:**

- Дослідити особливості фазо та структуроутворення в порошкових системах Fe-Ga, Al-Ga та Fe-Ga-Al;
- Вивчити процеси термічного синтезу високомодульних та корозійностійких сполук в матричній фазі на основі заліза, з метою його зміцнення, використовуючи як вихідні компактовані порошкові суміші Fe, Ti, C та B4C та встановити вплив легуючих компонентів на ці процеси;
- Провести дослідження корозійних властивостей синтезованих матеріалів у сольовому розчині, що імітує морську воду;
- Дослідити вплив Al та добавок дисперсних частинок високомодульних сполук TiC, TiB2 та TiN на механічні характеристики матеріалу Fe-Ga;
- На основі аналізу існуючих ділатометричних методів вимірювання магнітострикції вибрати варіант, реалізація якого в умовах виробництва матиме

найменші технічні складнощі. Удосконалити метод експрес оцінки магнітострикції та провести науково-дослідну перевірку магнітострикційних характеристик досліджуваних матеріалів з метою надання практичних рекомендацій щодо їх використання у виробництві.

Об'єкт дослідження: фазові та структурні перетворення в порошкових матеріалах на основі системи Fe-Ga та вплив легуючих домішок на фізичні та хімічні властивості цих матеріалів.

Предмет дослідження: склад, структура та властивості матеріалів систем Fe-Ga і Fe-Ga-Al та Fe-Ti-C(B_4C) і Fe-Ga(Ni)-Ti-C(B_4C), магнітні та механічні характеристики та опір корозії цих матеріалів.

Методи досліджень. В роботі використані наступні фізико-механічні методи досліджень: оптична та електронно-растрова мікроскопія, диференційний термічний аналіз (ДТА), рентгенофазовий аналіз (РФА), рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА), корозійні випробування, дослідження електроопору, механічні випробування на одновісне стискання та на трехточковий згин, випробування на магнітострикційні властивості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана в рамках держбюджетних і конкурсних тематик: «Фізико-технологічні основи процесів структуроутворення при синтезі високодисперсних порошкових систем і отриманні з їх використанням залізовуглецевих ливарних сплавів та спечених композитів з підвищеним рівнем механічних та функціональних властивостей III-25-17(Ц) (№ 0117U000251);Дослідження умов формування структури та властивостей високозносостійких керметів на основі WC, TiC та абразивних III-15-19(Ц)) (№0119U101412); Науково-технологічні принципи синтезу та консолідації високозносостійких композитів на основі сплавів алюмінію та титану, армованих високомодульними сполуками III-5-21(№0121U108663); Розроблення науково-технологічних основ отримання

постійних магнітів методом порошкової металургії для акселерометров спеціального призначення (№ 0124U001245).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше підтверджено ефективність використання термічно синтезованої лігатури системи Fe-Ga за концентрації ґалію до 50 % для отримання спечених магнітострикційних матеріалів ґалфенолової групи з підвищеними фізико-механічними та функціональними властивостями.
2. Дістало подальшого розвитку уявлення про фазові трансформації при спіканні матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених алюмінієм (від 50 до 90 %), які відбуваються при взаємодії розплаву алюмінію з компонентами Fe-Ga лігатури. Основні механізми фазо– та сплавоутворення в цих умовах пов'язані із зустрічною дифузією атомів Fe, Al та Ga на межі розділу рідкої і твердої фаз (Al розплав-тверда лігатура), що супроводжується насичення алюмінію ґалієм та формуванням інтерметалідів складу Al_3Fe, Fe_2Al_5 та $Al_{2,5\ldots3б5}(Fe, Ga)$.
3. Вперше встановлено вплив Ga на процеси ущільнення при спіканні пресовок із матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених залізом (79-82 % Fe). Показано, що ступінь їх ущільнення після спікання при 1200 °С підвищується при зростанні вмісту Ga в складі матеріалу. Максимальний рівень відносної щільності спеченого матеріалу (~97 % від теор.) досягається в матеріалі складу Fe-21,5Ga. Натомість, наявність Al в складі шихти призводить до підвищення рівня пористості зразків після спікання, що, вірогідно, обумовлено ефектом Френкеля.
4. Удосконалено технологічну схему термічного синтезу карбідів і нитрідів титану *in-situ* під час спікання компактованих сумішей з порошків Fe, Ti, C та B_4C, та вплив Ni та Ga на цей процес. Вперше встановлено, що із збільшенням вмісту Ni (10…20 % мас.) в шихті ступінь стехіометрії карбіду титану знижуються до $TiC_{0,65\ldots0,7}$, тоді як при введенні Ga (15….35 % мас.) у вихідну шихту стехіометрія карбіду титану збільшується до $TiC_{0,70\ldots0,95}$. Виявлено підвищення дисперсності тугоплавких частинок у разі додавання у вихідну

шихту B_4C замість С, а також при введенні порошку Ni, або Ga (у складі лігатури з залізом). Вперше встановлено, що корозійна стійкість синтезованих матеріалів (у розчині 3 % NaCl) підвищується при одночасному їх легуванні бором та ґалієм. Максимальний ефект спостерігається для складу 30 %мас.(Fe-Ga)-(Ti-B_4C), завдяки чому цей матеріал з групи малостійких (8 бал за 10-бальною шкалою) переходять до групи корозійно стійких (5 бал). Це є відмінний показник для групи магніто-м'яких матеріалів на основі Fe, оскільки багато з них (електротехнічні сталі, альсіфер, альфер, та ін.), мають низьку корозійну стійкість в аналогічних умовах (8-10 бал).

5. Вперше розроблена технологічна схема отримання порошкового матеріалу Fe-21,5Ga, який має магнітострикційний ефект (>210 ppm), що відповідає рівню, або навіть перевищує його для комерційних ґалфенолів, отриманих методами литва з подальшою прокаткою. Вперше отримані матеріали на основі матеріалу Fe-21,5Ga, леговані Al (до 1,75 % мас.), або зміцнені тугоплавкими сполуками TiC, TiB_2 або TiN (до 5 % об.), які володіють достатнім рівнем магнітострикції (вище 130…180 ppm), в поєднанні з відносно високим рівнем механічних характеристик (межа пропорційності в умовах стиснення – до 900 МПа), та стійких до корозії у розчині 3 % NaCl (4-6 бали по 10-ній шкалі корозії).

Практичне значення отриманих результатів. Група порошкових матеріалів на базі складу Fe-21,5Ga характеризується оптимальним комплексом магнітних, електропровідних та механічних характеристик, та високим опором до корозії, і відповідає вимогам до комерційних литих деформованих сплавів Fe-Ga (напр. Galfenol Fe83Ga17: 180-300 ppm, питомий електроопір 8 10^{-7}Ом·м (80 мкОм·см). Джерела: сайт ECVV.com Suzhou a-One Special Alloy Co., Ltd.URL: https://www.ecvv.com/product/4792039.html; Suzhou Xunshi New Material Co., Ltd https://www.aone-alloy.com/sale-9106361-galfenol-fe83ga17-giant-magnetostrictive-alloy-round-bar-powder-wire-fast-delivery-within-one-week.html, дата звернення 27.12.2024). Розроблена схема отримання матеріалу має переваги перед ливарними

технологіями сплавів Fe-Ga, оскільки вже на етапі компактування сумішей можна отримувати необхідну форму і товщину виробів. Розроблені нові матеріали та запропонована методика порівняльної оцінки магнітострикції, що пройшли успішну дослідно-виробничу перевірку на базі підприємства ТОВ «Мелта», рекомендовані для впровадження у виробництво магнітострикційних матеріалів та їхнього експрес-контролю.

Особистий внесок здобувача. Основні результати, викладені в роботі, отримані особисто автором або за його безпосередньої участі в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Постановка задачі, планування експериментів, вибір об'єктів досліджень, обговорення результатів та підготовка публікацій до друку проводилась спільно з науковим керівником, д.т.н. Баглюком Г. А. Згідно з результатами проведених досліджень здобувачем було сформульовано основні висновки щодо роботи. Розроблення стенда для досліджень магнітних властивостей матеріалів проводилася сумісно з к.т.н., с.н.с. Хоменко О.І. Механічні випробування проведені спільно із Хоменко О.І. та Євич Я.І. Мікроструктурний аналіз та електронноскопічні дослідження виконані спільно з к.т.н. с.н.с. Гріпачевським О.М, к.т.н. с.н.с. Новиченко В.М. та Максимовою Г.О, рентгенофазовий аналіз - спільно з к.т.н. Молчановською Г. М. та Мамоновою А. А.

Апробація роботи. Основні результати роботи були представлені та обговорені на семінарах Інституту проблем матеріалознавства 5 ім. І.М. Францевича НАН України і фахових конференціях: IX International scientific and practical conference «Theoretical and Experimental Research in Materials Science and Mechanical Engineering» Луцьк, 2023; Third International Students and Post-graduates Conference. Combined with «Kyiv School: Data Science on Materials». In the Framework of the 21st International Conference «CODATA - 21»; VII Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании», 3-10 июля 2011 г.; Варна, Болгария; «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ЕЕ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА», 27-30 листопада 2012 р.; ІПМ НАНУ, Київ. Науково-практична конференція молодих вчених «Метали:

одержання, обробка, застосування», присвячена 50-річчю заснування ФТІМС НАН України, Київ, 28-29 травня 2008 р.,; High technologies on the base of advanced physical materials science research and computer modeling. Development to 100th anniversary birthday of Academician V.N. Grydnev. NTUU «KPI», Kyiv, 30 september – 05 october 2008; II Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування», Луцьк-Світязь, 1-6 червня 2009 р; «Нові матеріали та технології в машинобудуванні-2011». Київ, Україна, 13-14 квітня 2011 р.

Публікації. Основні матеріали дисертації викладені в **21** наукових друкованих праць, з яких **4** статей у фахових наукових виданнях України та інших держав, що входять до міжнародних науково метричних баз даних (Scopus, Google Scolar, WordsCat); **6** статей – в наукових виданнях України за напрямком дисертації, **7** публікацій в збірках матеріалів наукових конференцій та в **4-х** патентах.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків та переліку використаних джерел. Викладена на 9. авторських аркушах, містить 71 рисунки, 23 таблиці та **5** додатків. Список посилань містить **164** найменування.

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Розробки магнітострікційних матеріалів на основі заліза

Застосування магнітострикційних матеріалів засноване на явищі магнітострикції і магнітопружному ефекті, тобто зміні розмірів тіла в магнітному полі і магнітних властивостей матеріалу при механічних впливах. Серед поширених елементів відчутним магнітострикційним ефектом володіють Fe, Co і Ni, серед рідкоземельних металів – Dy, Tb, Gd, Gl. Магнітні матеріали переважно є сплавами, хоча існують й кераміки (ферити), що не проводять електричний струм [1, 2].

До магнітострикційних матеріалів відносяться матеріали системи Fe-Ga, магнітні властивості яких відомі понад 50 років [3, 4]). Проте інтерес до цих сплавів різко зріс на початку 2000 років, коли у США були розроблені феромагнітні сплави на основі подвійної системи Fe-Ga, названі ґалфенолами (Galfenol: абревіатура утворена від Gallium, Ferrum, NOL – The Naval Ordnance Laboratory [5]) Ґалфеноли мають надзвичайно велику магнітострикцію насичення серед сплавів на основі заліза - до 400 ppm (1 ppm=10^{-6}) в монокристалах. Вони стали альтернативою залізовмісним сплавам з високим вмістом рідкісноземельних елементів (напр. Terfenol-D, що має склад $Tb_{0.3}Dy_{0.7}Fe_2$), і які характеризуються низькими механічними властивостями [6]. Найкращі функціональні властивості в ґалфенолах досягаються при вмісті Ga близько 17…19 або 27…29 ат. %. У міру збільшення вмісту Ga у Fe–Ga-сплавах їхня структура стає більшою складною, і при термічних впливах має місце цілий каскад фазових перетворень першого та другого роду, які дотепер є недостатньо вивченими [7].

Наразі сплави Fe–Ga активно використовуються в електронних приладах, таких як гідроакустичні локатори, датчики ехолокації, засоби підводного зв’язку, тощо. Але і дотепер фізичні причини формування їх функціональних властивостей є значною мірою нез’ясованими, незважаючи на багаторічні зусилля. На питання чому немагнітний Ga радикально збільшує

магнітострикцію в сплавах заліза, і чому на залежності константи магнітострикції від вмісту Ga спостерігаються всього два максимуми, однозначної відповіді немає дотепер. Ця прогалина у наших знаннях пов'язана з браком інформації щодо структурних трансформацій при термообробці цих матеріалів. Використання традиційного набору металознавчих методик, таких як металографічний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, магнітна віброметрія, комплекс механічних випробувань та ін., хоча і допомогло вивчити багато особливостей фазових перетворень в ґалфенолах, але не дало відповіді на основне питання про природу їх високої магнітострикції [8].

Тому, дослідження особливостей фазових та структурних перетворень в матеріалах на основі системи Fe-Ga належать до першочергових металознавчих задач при створенні нових магнітострікційних матеріалів на основі заліза.

1.1.1 Магнітострикційні характеристики матеріалів на основі заліза та сфери їх застосування

Явище магнітострикції, що полягає в зміні розмірів кристалічного тіла при намагнічуванні та розмагнічуванні, було вперше описано Джеймсом Джоулем в науковому виданні «Philosophical Magazine» у 1842 р. [9]. Наразі ця властивість головним чином магнітно-м’яких матеріалів широко використовується в різного типу приладах для магнітно-механічного перетворення енергії. Магнітострикція обумовлена переходом в інший енергетичний стан матеріалу в магнітному полі і, як наслідок, змінами відстаней між атомами [10, 11]. Магнітострикційні матеріали здатні суттєво змінювати свої лінійні розміри і форму при намагнічуванні. Цей ефект дозволяє перетворювати електромагнітну енергію в механічну і навпаки. Зворотне явище відносно магнітострикції - ефект Вілларі (магніто-пружний ефект) обумовлене тим, що при механічній дії в пружній області навантаження

змінюється доменна структура феромагнетика, що визначає його намагніченість [12].

Магнітострикція оцінюється безрозмірною величиною – відносною зміною розміру зразка, що називається константою магнітострикції: $\lambda = \Delta l/l$, де Δl – подовження (або вкорочення) в магнітному полі з напруженістю H, а l – довжина зразка. В експериментах може вимірюватися подовжня магнітострикція, $\lambda_{\parallel}$ (коли напруженість поля H співпадає з напрямком вимірювання), або поперечна магнітострикція $\lambda_{\perp}$ (напруженість поля H перпендикулярна напрямку вимірювання).

Подовжня та поперечна константи магнітострикції пов'язані між собою як[10]:

$$\lambda_{\perp} = -\lambda_{\parallel}/2 \qquad (1.1)$$

Розрізняють ізотропну і анізотропну магнітострикцію. Характерна риса анізотропної магнітострикції полягає в тому, що змінюється форма зразка практично без зміни його об’єму. Відповідно до теорії одноіонного механізму, електронна орбітальна область магнітного атома має анізотропну (несферичну) конфігурацію. При накладанні зовнішнього магнітного поля (H), магнітний момент атому або іону орієнтується в напрямку поля з одночасним розворотом анізотропної електронної хмари. В результаті кристалічна гратка піддається анізотропній деформації, тобто магнітострикції, ступінь якої визначається симетрією кристала і направленням магнітного поля [13].

У кубічних кристалах анізотропна магнітострикція зазвичай характеризується двома основними величинами - λ_{100} та λ_{111}, тобто відносними змінами розмірів кристала в напрямках [100] і [111] при намагнічуванні. Константи можуть бути як позитивними, так і негативними. Знак і величина магнітострикції залежать від складу речовини, температури, кристалографічної текстури, домішок, термічної обробки та ін. факторів. До основних характеристик магнітострікційних матеріалів належать магнітна проникність, магнітострикція насичення (константа магнітострикції в магнітному полі на

ділянці, де вже відсутні зміни магнітного поля) та напруженість магнітного поля насичення (E_c). В табл. 1.1 наведені основні магнітні характеристики для деяких елементів і сплавів.

Магнітострикція насичення в 3d-металах (III група), таких як Fe, Co і Ni, або в сплавах Fe–Ni і Fe–Co, обмежені кількома десятками ppm (10^{-6}), а поле насиченості (максимальна напруженість магнітного поля насичення, індукованого в матеріалі при накладенні зовнішнього магнітного поля) становить кілька сотень Ерстед (1000 Ерстед ~ 80 кА/м).

Сплав пермендюр має більші позитивні значення магнітострикції насиченості і намагніченості, а ферити володіють високим питомим електричним опором та корозійною стійкістю.

Великою перевагою цих матеріалів є відносно низька вартість. Але для магнітострикційних сплавів) бажано мати величину магнітострикції вище, а величину напруженості магнітного поля насичення – менше, ніж ті показники, що демонструють ці сплави. Це є основною причиною обмеженого їх застосування в техніці.Матеріали з величезним магнітострикційним ефектом отримують на основі рідкоземельних металів складу $R_xR'_{1-x}Fe_2$ (напр., Терфенол-D: $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$) Такі сплави володіють значеннями магнітострикції на рівні 1000–2000 ppm. Проте, ці матеріали характеризуються низьким комплексом механічних характеристик (напр. межа міцності Terfenol-D складає близько 27 МПа). Крім того, через наявність рідкісноземельних іонів в матеріалі, виникає значна власна магнітокристалічна анізотропія, що призводить до значного зростання поля насичення намагніченості ($H_c \geq 500$ кА/м). Ці особливості гальмують використання сплавів на основі РЗМ.

Ґалфеноли є гарною альтернативою сплаву Terfenol-D через вдале поєднання функціональних та механічних властивостей. Порівняно з традиційними магнітострикційними сплавами, сплави Fe-Ga цікаві через їхню велику магнітострикцію насичення в магнітних полях порівняно низької напруженості та через відносно високу механічну міцність [34-36].

Таблиця 1.1–Магнітострикційні характеристики деяких сплавів

Матеріал	Магнітна проник-ність μ	Константа магнітострикції насичення, $\lambda_s \cdot 10^{-6}$	Напруженість поля насичення E_c, кА/м	Дже-рело
Fe (99,9%) (полікристал)	5000	25	7,6	[14, 15]
Ni (>98%)	35	-37	0,17	[14, 15]
Керамічні феріти (Ni-, Co-, Cu-феріти)	15…25	від -26 до -30	2…4	[16, 17]
Пермендюр (49%Co, 2%V ін. Fe)	200	70	0,14	[18]
Алфер (12,5%Al, ін. Fe)	30	40	0,012	[8, 14]
Fe-19Ga (загартований монокристал)	-	400 ($3/2\lambda_{100}$)	-	[19]
Tb (полікристал)	-	1230	-	[20]
Dy (полікристал)	-	1400	-	[8]
Terfenol- D $Tb_{0,3}Dy_{0,7}Fe_2$	2-10	1000-2000	~500	[22, 23]
$TbFe_2$	-	1753	-	[24]
$DyFe_2$	-	433	-	[25]
$SmFe_2$	-	-1560	-	[26]
Fe-17Ga	-	207	≥80	[27]
$Fe_{83}Ga_{17}Ce_{0,8}$	-	382	-	[28]
$(Fe_{83}Ga_{17})_{100-x}Y_x(x=0,3)$	-	~120	-	[29]
$Fe_{81}Ga_{19}Tb_{0,05}$	-	387	500	[32]
$Fe_{83}Ga_{17}Tb_x(x=0,23)$ (Швидко загартована стрічка)	-	-886 ($\lambda_\perp$) -1772 ($\lambda_\parallel$)	-	[33]
$Fe_{81,4}Ga_{18,6}C_{0,08}$ (монокристал)	-	369($3/2\lambda_{100}$)	-	[30]
$Fe_{80,49}Ga_{19,5}N_{0,01}$ (монокристал)	-	334($3/2\lambda_{100}$)		[31]
$Fe_{81,22}Ga_{18,7}B_{0,08}$ (монокристал)	-	350($3/2\lambda_{100}$)	-	[31]

Завдяки високій чутливості магнітно-м'яких феромагнітних матеріалів до зовнішніх магнітних полів та деформацій, ґалфеноли використовуються в сучасних технологіях та високотехнологічних галузях промисловості під час виготовлення гідролокаторів, приводів для прецизійних верстатів, активних антивібраційних конструкцій, систем захисту, гідролокаторів, тощо [46-50]..

Сплави Fe–Ga знайшли також застосування у вигляді магнітострикційних композиційних порошкових матеріалах [51]. Порошкові матеріали мають переваги перед магнітострикційними сплавами, зокрема, при використанні їх в адитивних технологіях (3D-друк). Детальніше технології отримання такого роду матеріалів розглянуті в п 1.2.3.

На сьогодні відомо, що магнітні властивості ґалфенолів визначаються не тільки складом, а й сильно залежать від умов їх отримання [8, 43, 45,51]. Крім того, їхні характеристики можуть бути покращені за рахунок легування деякими металами, в тому числі, Al, та деякими перехідними елементами та рідкоземельними металами. Зокрема, в роботах Хола, які стали класичними, показано, як невеликі добавки таких елементів як Al, V, Cr, Mo та деякі РЗМ збільшують магнітострикцію монокристалу чистого заліза [27]. Крім того, в літературі наявні окремі публікації, що містять дослідження позитивного впливу на магнітострикційні та механічні характеристики монокристалічних сплавів Fe-Ga при допуванні їх вуглецем, бором та азотом (див. табл.1.1). В ряду металів, перспективних як легуючі компоненти для ґалфенолів найбільш близьким до Ga по властивостям є Al. Цей метал значно дешевший від РЗМ металів, що робить найбільш привабливим його використання з точки зору як економічної ефективності так і очікуваних позитивних результатів.

Тому дослідження характеру фазових перетворень в подвійних системах, що складають концентраційний трикутник системі Fe-Ga-Al є одним із актуальних питань металознавства ґалфенолів і потребує детального вивчення відповідних діаграм стану в рівноважних та нерівноважних умовах.

1.1.2 Сучасний стан досліджень діаграм стану систем Fe - Ga, Al - Ga та Fe – Al - Ga

Діаграма Fe - Ga. Найбільш відомою є рівноважна діаграма Fe-Ga, що була опублікована Ортрудом Кубашевські в 1982 р. [52]. Основою для її побудови стали роботи Кестера та Гедіке [53-55] в яких методами рентгенівської дифракції та диференціальної скануючої калориметрії були досліджені Fe-Ga сплави в інтервалі концентрацій від 0 до 50 ат. % Ga.

Фазові діаграми Fe - Ga досліджувалися також і іншими авторами, зокрема дані досліджень Дасарасі та Юм-Розері, опубліковані в 1965 р. [56], або Дж.Брасом із співавт., що вийшли в 1977 р. [57], в яких є ряд відмінностей від діаграм Кубашевські та Кестера-Гедіке в області існування твердого розчину на основі Fe. Наразі найбільш відомою і надійною вважається діаграма, представлена Х. Окамото у 1992 р. (рис.1.1.). Діаграма Окамото близька до діаграм Гедике і Кестера, але є відмінності у положенні лінії сольвусу між областями існування фаз A2 та (A2 + D03): точка граничної розчинності Ga у α–Fe при кімнатній температурі відповідає ~14% ат. Ga, і лінії між A2/B2'- та B2'/B2-областями розходяться зі збільшенням концентрації галію та температури від 650°C зміщена на 0,5% ат. Ga порівняно з діаграмою стану [55].

Загалом, діаграма стану системи Fe-Ga відрізняється складним характером взаємодії компонентів, що приводить до ряду фазових та поліморфних перетворень в області існування твердого розчину та формування ряду інтерметалідів.

На рис.1.2 представлено ділянку сумісної діаграми (до 34 % ат.Ga), на якій авторами роботи [8] поєднані дані О. Кубашевські, Дж. Браса (червоним), та Х. Окамото (рис.1.2, а). Основні відмінності між цими діаграмами стосуються існування області однофазної $L1_2$ структури: так на діаграмах стану Кубашевські та Кестера-Гедіке при кімнатній температурі вона знаходиться в інтервалі 26,4…28,6 % ат. Ga.

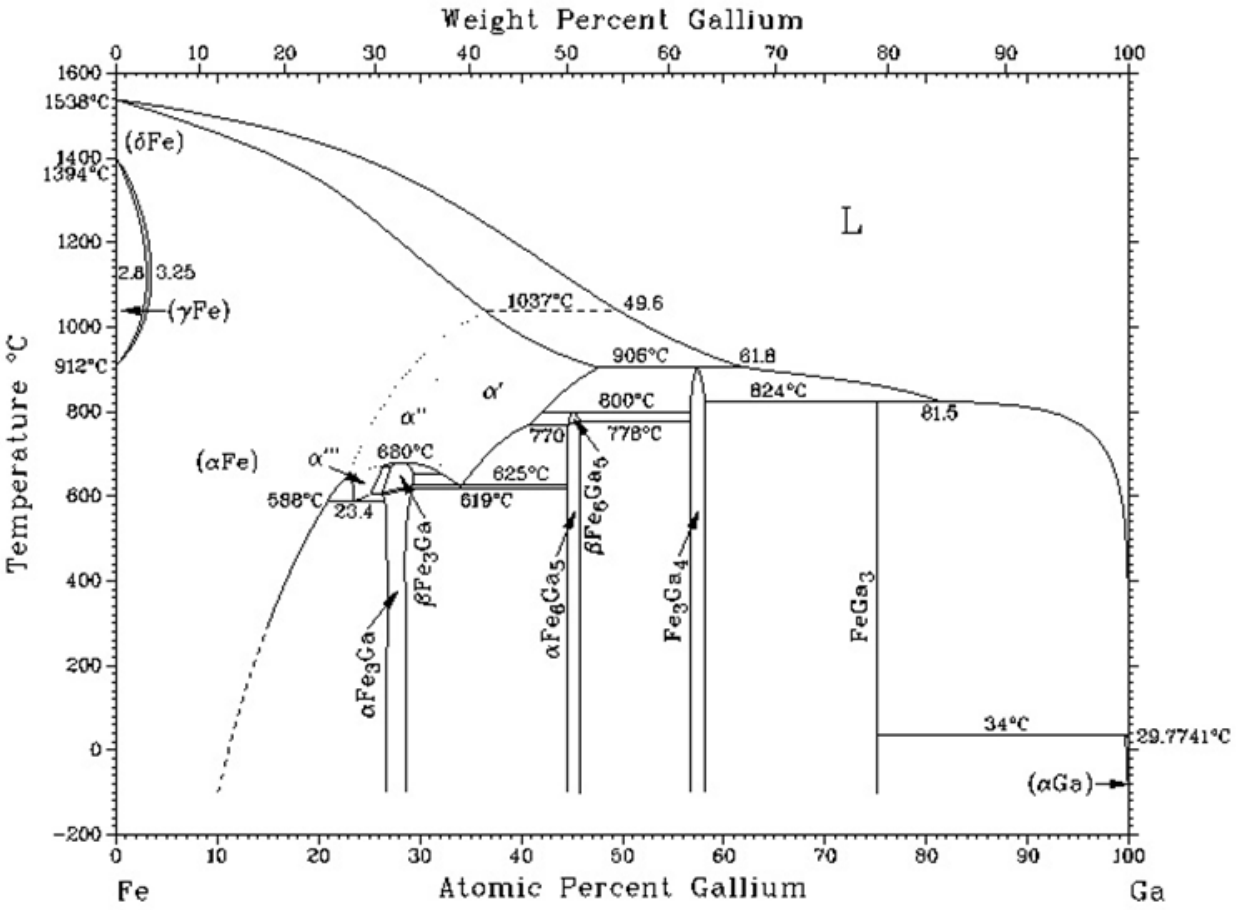


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма рівноважного стану Fe-Ga [58]

На діаграмі стану Браса цей інтервал значно ширший і становить від 25 до 32 % ат. Ga [58], а на діаграмі Окамото інтервал близький до діаграм Кубашевського та Костера [53, 55], проте він зміщений вліво і становить 26,9…28,6 % ат. Ga. В [8] уточнено місцеположення лінії сольвусу Ga у твердому розчині α–Fe (A2-фаза) і встановлено, що область розчинення атомів Ga в A2-фазі на основі α-Fe вужче, чим зазначено на всіх існуючих рівноважних діаграмах стану Fe-Ga.

На рис.1.2 представлена майже аналогічна область діаграми, побудована авторами роботи [59] (рис.1.2, б). Явні розбіжності в уявленні різних дослідників обумовлені чутливістю системи до нерівноважних умов (тобто до умов отримання зразків).

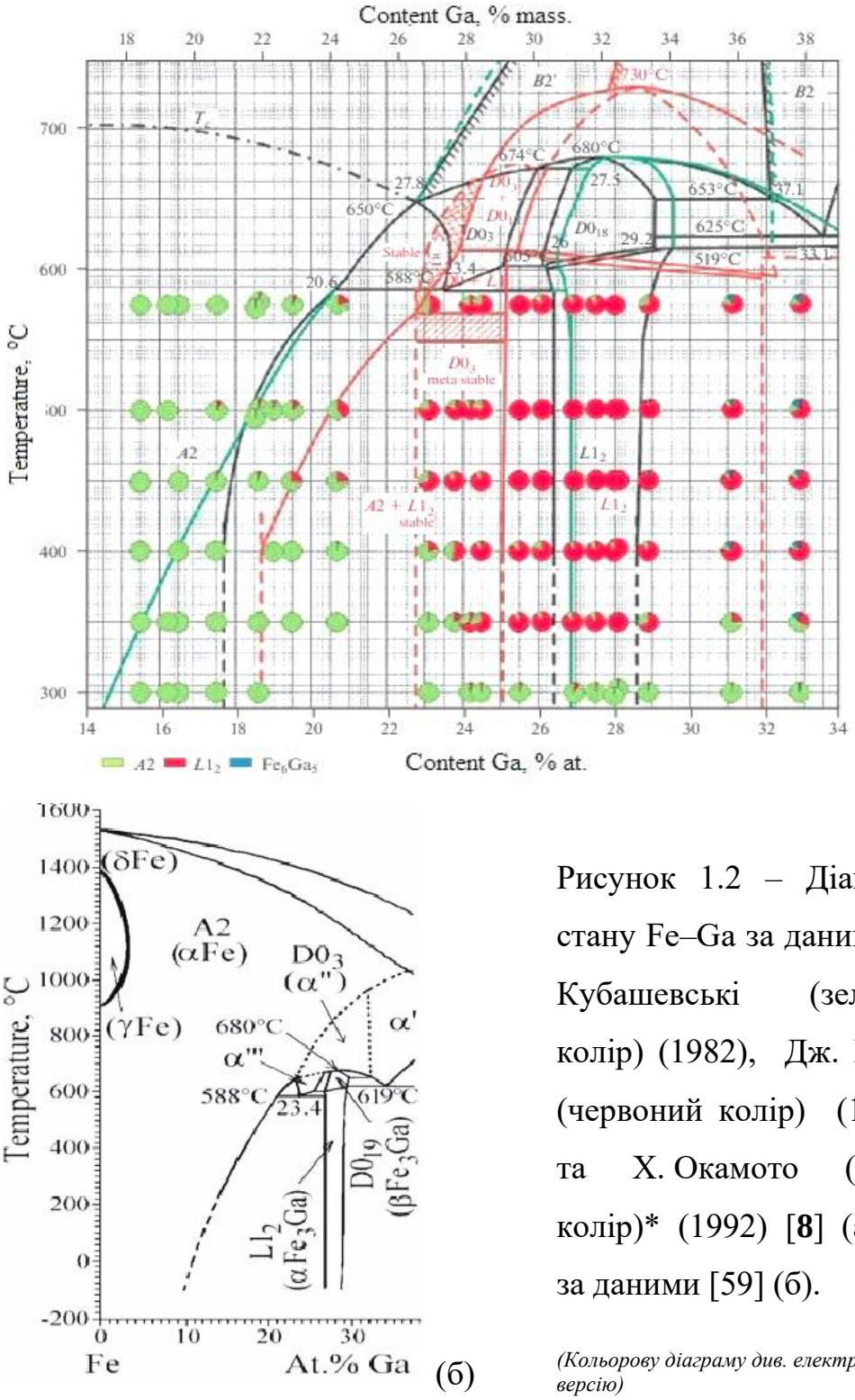


Рисунок 1.2 – Діаграма стану Fe–Ga за даними О. Кубашевські (зелений колір) (1982), Дж. Браса (червоний колір) (1977), та Х. Окамото (синій колір)* (1992) [**8**] (а), та за даними [59] (б).

(Кольорову діаграму див. електронну версію)

Спільним для всіх розглянутих діаграм є присутність таких фаз: A2, B2, $D0_3$, $D0_{19}$, $L1_2$. Структурна інформація щодо кожної з цих фаз представлена в табл. 1.2. Елементарні комірки фаз, що існують в області існування твердого розчину на основі Fe наведені на рис.1.3.

Таблиця 1.2 – Загальні характеристики структур в системі Fe-Ga [**8**]

Фаза	Склад	Симетрія	Просторова група	Базова гратка
A1	AB(FeGa)	Кубічна	*Fm3m*	ГЦК
A2	AB(FeGa)	Кубічна	*Im3m*	ОЦК
A3	AB(FeGa)	Гексагональна	*P6$_3$/mmc*	ГПУ
B2	AB(FeGa)	Кубічна	*Pm3m*	ОЦК
$D0_3$	$A_3B(Fe_3Ga)$	Кубічна	*Fm3m*	ОЦК
$L1_2$	$A_3B(Cu_3Au)$	Кубічна	*Pm3m*	ГЦК
$D0_{19}$	$A_3B(Cd_3Mg)$	Гексагональна	*P6$_3$/mmc*	ГПУ

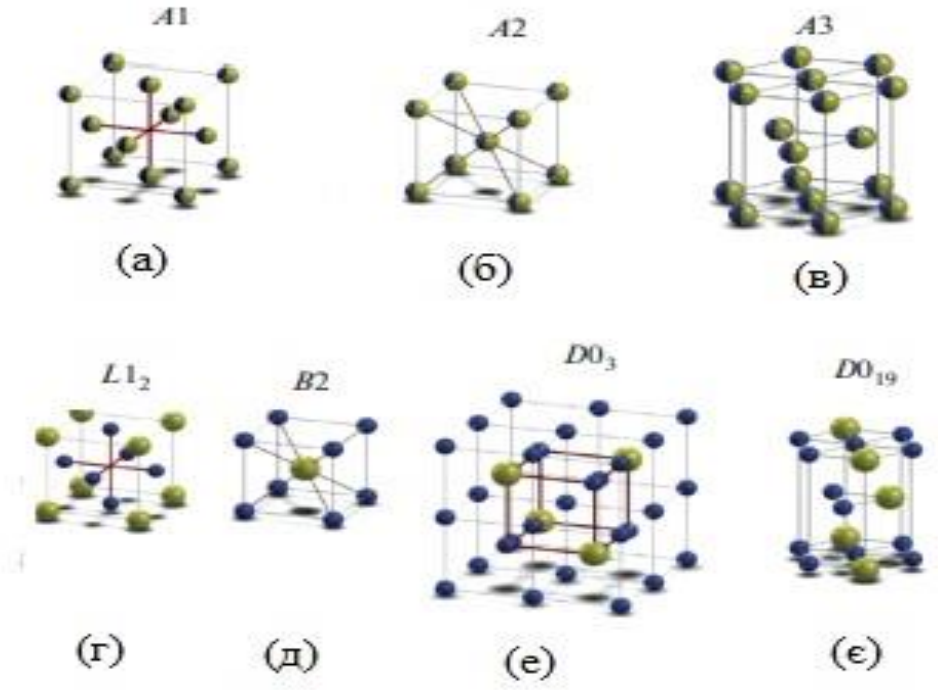


Рисунок 1.3 – Елементарні кристалічні гратки фаз, що існують в області твердого розчину на основі Fe: A1 (а), A2 (б), A3 (в), $L1_2$ (г), B2 (д), $D0_3$(е), $D0_{19}$ (є) без дотримання масштабу. Жовті кулі – атоми Ga, сині кулі – атоми Fe [8]

В роботі [8] відмічено, що найбільші відмінності між даними різних авторів стосуються області існування однофазної $L1_2$ структури,

температурної залежності фазового переходу $L1_2 \rightarrow D0_{19}$ залежно від вмісту Ga в сплаві, та області існування A2-фази. Автори провели порівняння даних діаграми з власними експериментами, в яких вивчали литі зразки, відпалені протягом 300 год при різних температурах. На думку авторів, узагальнення отриманих результатів потребує наступної ревізії існуючої діаграми Fe-Ga:

- навіть 300 год. витримки при температурах 400°C і нижче мало для досягнення литими металами рівноважного стану;

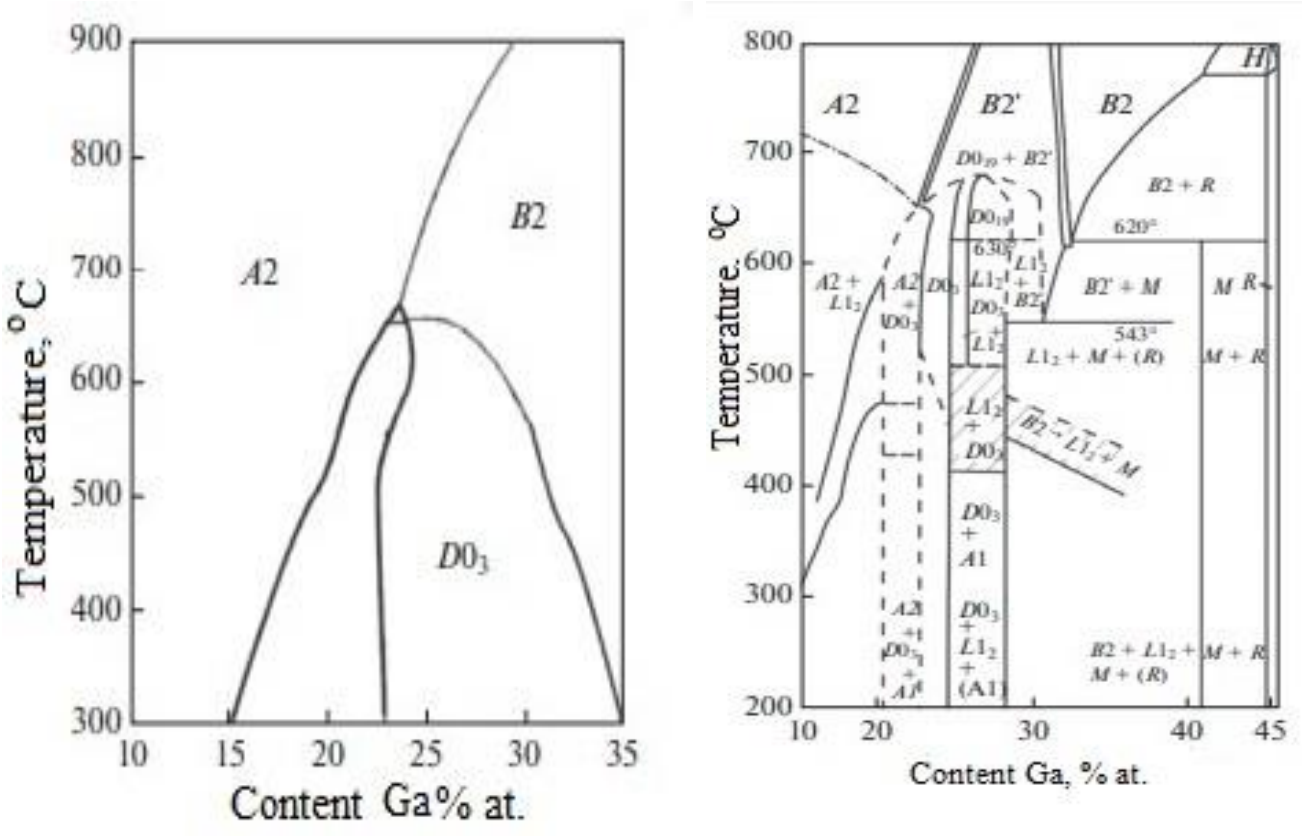
- при ізотермічній витримці при 500°C кількість $L1_2$-фази для сплавів із вмістом 17,5; 18,5; 18,6 та 19,5% Ga склало відповідно 4, 3, 4 та 12%, в той час як жодна діаграма не передбачає появи $L1_2$-фази у цій області;

- однофазна область існування $L1_2$-фази ширше, ніж на існуючих рівноважних діаграмах стану Fe-Ga. Так, стан зі 100% вмістом $L1_2$-фази виявлено в сплаві складу Fe-25,5% Ga при 500°C;

- ймовірно, межу між областями (A2 + $L1_2$) та $L1_2$ необхідно перенести до концентраційної області 4,5–25,5% ат. Ga.

Якщо структура Fe–Ga-сплавів у рівноважному стан із вмістом Ga до 30% наразі вивчається інтенсивно, то цього не можна сказати про сплави з більш високим вмістом Ga. Так, діаграми стану Кубашевські та Окамото мають відмінності в області існування перитектоїдної реакції при температурах 770-778°C та утворенню інтерметаліду Fe_6Ga_5 при 800°C з твердого розчину та інтерметаліду Fe_3Ga_4 (див. рис.1.1). Ця сполука зазнає поліморфне перетворення, температура якого із боку Ga становить 778°C. При температурі близько 778°C низькотемпературна фаза α (позначення по Окамото) або R (позначення по Кубашевські) з моноклінною симетрією переходить у β (за Окамото) або H (по Кубашевські) модифікацію з ромбоедричною симетрією. Таким чином, сплави з вмістом Ga від 29 до 48% у рівноважному стані повинні мати евтектоїдну структуру, що складається з суміші $L1_2$ і R(α) модифікації інтерметаліду Fe_6Ga_5.

Ікеда із співавт. в роботі [60] представили результати досліджень метастабільної діаграми в концентраційної області існування найбільш цікавих з точки зору магнітних властивостей матеріалів (із вмістом Ga приблизно до 30%) (рис.1.4, а). Згідно цих даних, при температурах нижче ~650°C в системі можливо встановлення динамічної рівноваги між A2-рочином, метастабільною $D0_3$-фазою та конкуруючою з нею рівноважною $L1_2$-фазою. Ця діаграма, проте, має дуже узагальнений характер, оскільки не співвіднесена авторами з конкретними швидкостями охолодження, розміром зразків та іншими параметрами, що визначають кінцеву структуру зразків.



(а) (б)

Рисунок 1.4 – Діаграма стану Fe-Ga: метастабільна (а) [**59**] та рівноважна (б) [54], з позначенням інтервалів перетворення стабільних та метастабільних фаз.

На рис.1.4, б наведено рівноважну діаграму за Кестером-Гедіком [54], на якій авторами нанесені температурно-концентраційні області переходу з

нерівноважного до рівноважного стану. Згідно рівноважної діаграми Fe-Ga, невпорядкована ОЦК A2-фаза знаходиться у рівновазі з упорядкованою ГЦК $L1_2$-фазою. Таким чином, за певних умов кристалізації в сплавах з 15-20% ат. Ga можуть формуватися розпорядкована A2- та впорядкована DO_3-фази.

Щодо сплавів із 27–28% Ga, то залежно від температури в їхній структурі можуть формуватися три невпорядковані фази: A1, A2 та A3. В свою чергу, на основі цих трьох невпорядкованих фаз можуть утворюватися чотири впорядковані фази: $L1_2$ на основі ГЦК-фази; B2 (і $D0_3$) на основі ОЦК-фази, та $D0_{19}$ на основі ГПУ фази (типи структур фаз див. на рис. 1.3).

Області концентрацій в системі Fe-Ga, розташовані за еквіатомним складом дотепер є слабо дослідженими. Після досліджень Кестера та Гедике (1977 р) і потім Окамото (1993 р.) фазові рівноваги в цій області майже не переглядалися, що, зумовлено різким погіршенням магнітних властивостей матеріалів цього складу через збільшення кількості в них немагнітного компоненту Ga.

Діаграма Al-Ga. Науково-практичний інтерес до матеріалів системи Al-Ga виник на початку 21 сторіччя, у зв'язку із активними пошуками альтернативних та екологічних джерел енергії. Можливості генерації водню шляхом хімічної взаємодії Al з водою, різко збільшилися при використанні Ga, який, як з'ясувалося, перешкоджає пасивації поверхні Al під час його окиснення.

Подвійна рівноважна фазова діаграма стану Al-Ga передбачає тільки одну, але доволі широку, область твердого розчину на основі ГЦК-гратки з боку алюмінію, та вироджену евтектику при 99,2 % мас. Ga з протилежного боку (рис.1.5, а). Необхідно відзначити, що максимальна розчинність Ga в ГЦК-гратці Al спостерігається за температури виродженої евтектики (~29 °C) і становить близько 20 % мас.(~9 % ат.).

Незважаючи на відносно простий характер взаємодії між компонентами, матеріали цієї системи в певних умовах проявляють непередбачені та

нез'ясовані дотепер властивості, що пояснюється браком системного металознавчого підходу до її вивчення.

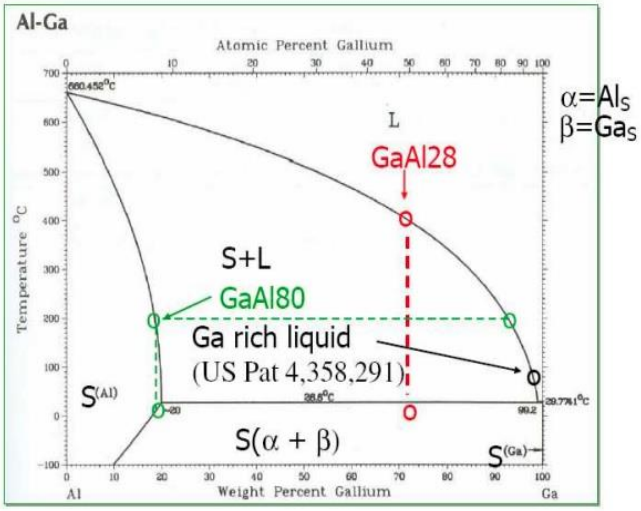
В роботі [61] проведені розрахунки активностей компонентів Al та Ga у розплаві, та парціального тиску над ним в температурному інтервалі 1073-1573 К у вакуумі. Розрахунки показали, що при лінійній залежності активностей компонентів у ідеальному розчині від їхньої концентрації, парціальний тиск парів Al над розплавом на 2-3 порядку вище, ніж тиск парів Ga, що підтверджується експериментами. Враховуючи фазову нестабільність Ga, це є доволі неочікуваним результатом, який автори пропонують використовувати для розробки технології вакуумній дистиляції цих компонентів.

Наприклад, згідно [62] матеріал складу Al-97,5 % мас. Ga, незважаючи на малу кількість Al, є надійним джерелом водню в водних розчинах в інтервалі температур 20-50 °С. Автори це пояснюють тим, що згідно фазової діаграми (див. рис.1.5, а) атоми обох компонентів за цих температур знаходяться у рідкому розчині і формування Al_2O_3 не перешкоджає атомам Al з розплаву, взаємодіяти з водою за реакцією: $2Al+3H_2O \rightarrow 3H_2+Al_2O_3$.

Але, як показано в [63] при додаванні нових порцій Al у рідкий, багатий Ga розчин, що багаторазово використовувався, процес депасивації гальмується, через те, що Al перестає розчинятися в ньому. Для з'ясування причин фазових змін такого роду авторами були проведені дослідження сплавів, що мали у своєму складі 28 та 80 % мас.Al.

Ці сплави виготовляли нагріванням компонентів Al і Ga у тиглі з нержавіючої сталі до 450 °С в печі, яка безперервно продувалася азотом. Через 12 год тримання сплавів у печі, розплав переливали в іншу ємність з нержавіючої сталі, яку тримали при кімнатній температурі, розмістивши її у ванні з холодною водою. Як стверджують автори, на початку охолодження розплаву завдяки відчутному теплу від нього температура ємності та ванни з водою піднялася вище точки плавлення чистого Ga (~29 °С). Але неочікувано, після повного охолодження, отримані сплави мали за кімнатних температур

твердий стан, хоча згідно фазової діаграми вони повинні мати консистенцію рідко-твердих сумішей (рис.1.5, б).



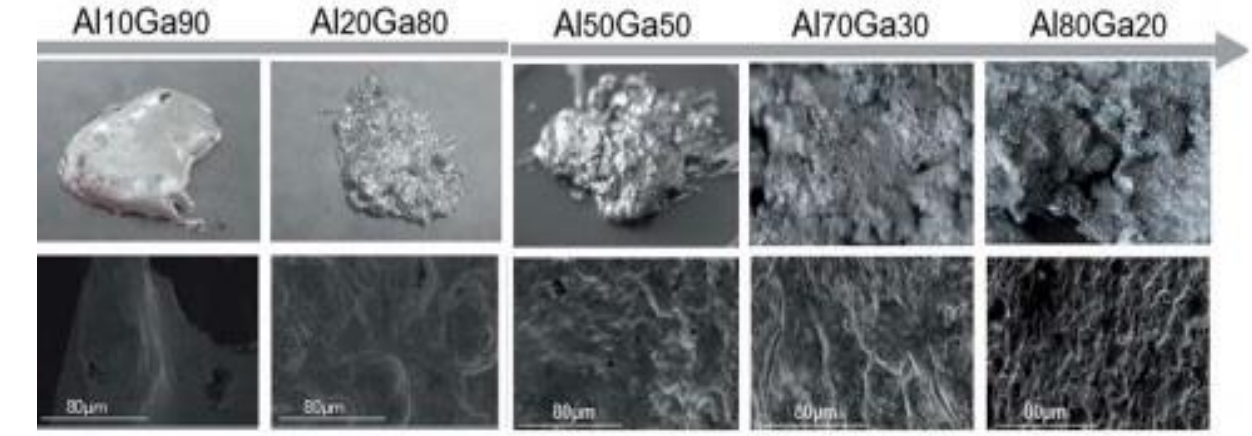
(а) (б)

Рисунок 1.5 – Діаграма рівноважного стану системи Al-Ga, що досліджувалися в [62] (а), та зовнішній вигляд зливків складу Ga-28%мас. Al, [63] (б)

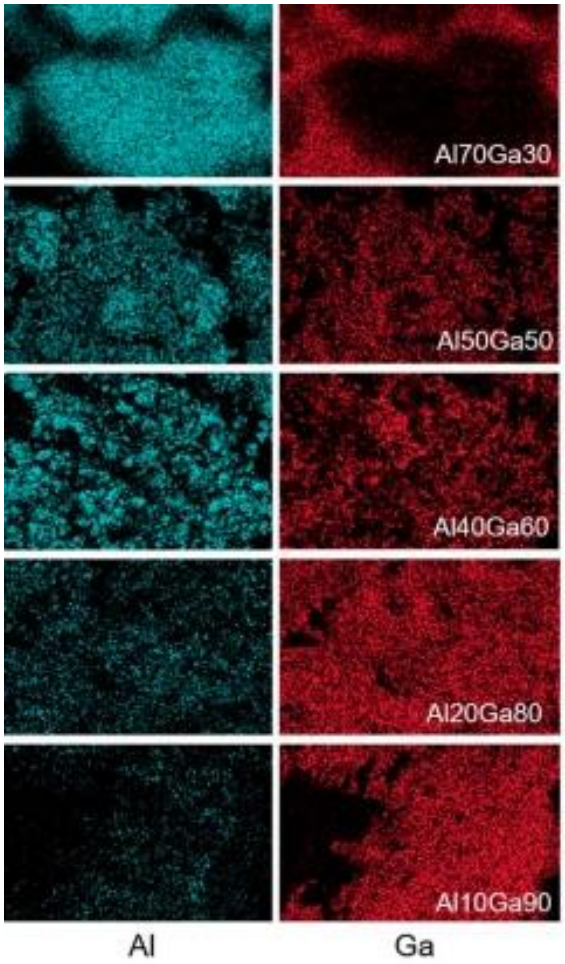
Ці матеріали мали механічні властивості твердих тіл, а після довготривалого відпалу при 30-50 °С на поверхні зламу спостерігалися осередки металічного Ga. Автори висунули гіпотезу щодо формування в цих умовах дрібнозернистого сплаву Al-Ga з межами зерен, збагаченими Ga, який при відпалі сочиться на поверхню.

На противагу цим даним, в роботі [64] представлені результати досліджень композитів напівтвердих композитів Al–Ga зі змінним вмістом Al від 10 до 90 % мас. Зразки отримували шляхом змішування рідкого галію та фрагментованої алюмінієвої фольги при кімнатній температурі. Автори показали, що зі збільшенням частки Al морфологічно суміш змінює свій стан від рідкого на цементоподібний в'язко-твердий матеріал (рис.1.6, а).

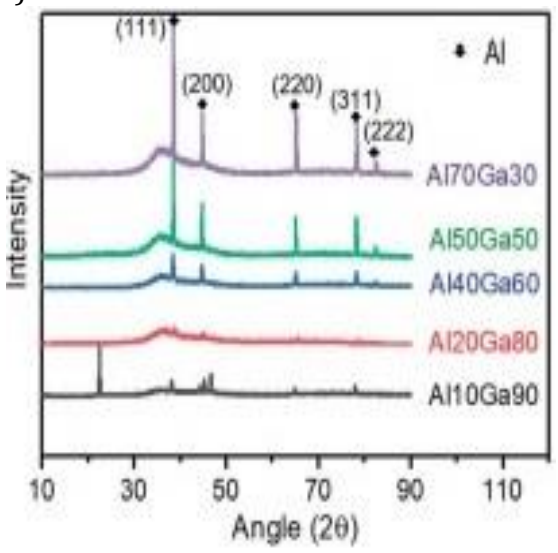
Авторами було відзначено помітний розігрів суміші під час її виготовлення та суттєва нерівномірність розподілу Ga в композитах з часткою Al 70 % мас. (рис.1,6, б).



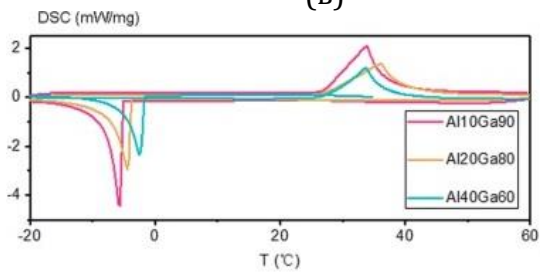
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 1.6 – Загальний вигляд композитів AlGa (оптичне зображення нагорі, SEM-зображення –внизу), отриманих змішуванням при кімнатній температурі (а), карти розподілу компонентів в структурі композитів (б), дифрактограми (в) та термічні криві нагріву та охолодження під час диференціально-термічного аналізу (в) [64].

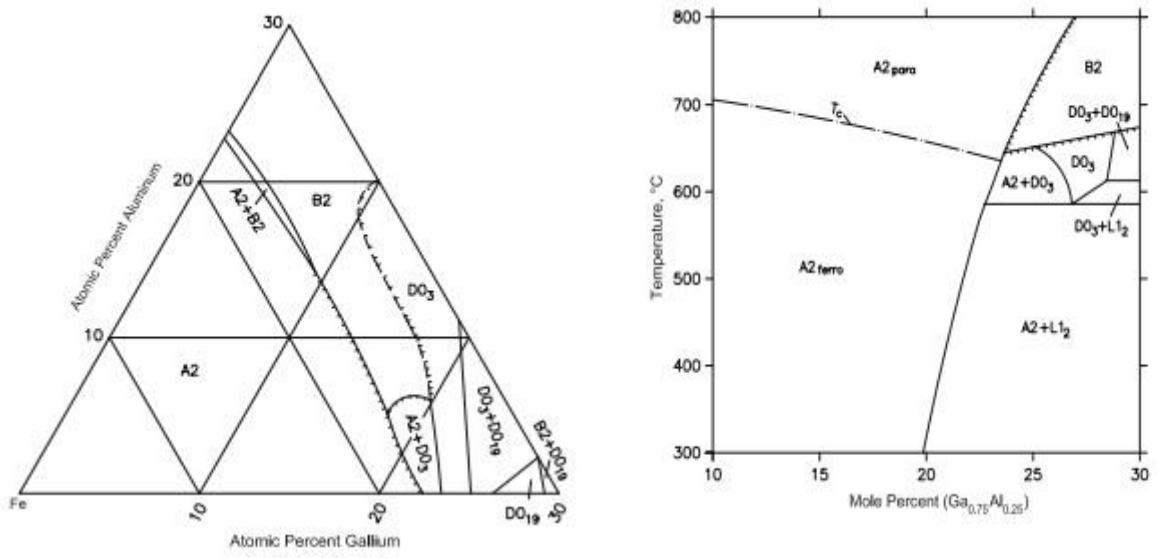
Термічні криві нагріву та охолодження зразків показали схильність композитів до переохолодження (рис.1.6, в): при нагріві температурні піки поглинання тепла (точки плавлення), залежно від складу зразків, зафіксовано при незначному перегріву зразків відносно температури плавлення Ga (~29 ºС), тоді як при охолодженні зразків піки виділення тепла (точки кристалізації) зареєстровані зі значним зсувом в область більш низьких температур. РФА отриманих композитів показав наявність у всіх спектрів піків ГЦК-гратки Al, інтенсивність яких пропорційна його вмісту в матеріалі. та дифракційно «розмитий» пік між кутами 30 та 43 град, який належить піку найбільшої інтенсивності рідкого Ga. Автори відзначають, що ефект «аморфності» Ga на дифрактограмах зникає тільки за умови «заморожуванням» зразків перед РФА.

Діаграма Fe-Al-Ga. Рівноважна діаграма фазового стану Fe-Al-Ga дотепер досліджена вкрай мало. В роботі [65] наведені результати дослідження авторів [66], виконаного у 2008 р. Автори вивчали фазові перетворення в залізному куті концентраційного трикутника системи Fe-Al-Ga в ізотермічному розрізі при температурі 650 ºС, та в політермічному розрізі групи матеріалів з постійним атомарним співвідношенням елементів Al та Ga, в інтервалі температур від 300 до 800 ºС (рис.1.7).

Дослідження проводили з вихідними металами відносно високої чистоти (99,99% Al , 99,9% Fe і 99,99% Ga), які сплавляли в потрійні сплави, багаті на залізо, шляхом електродугового переплаву. Після отримання зливків їх піддавали гомогенізуючому відпалу при 650 С протягом 120-480 год, з подальшим гартуванням у воді.

Фазовий склад сплавів досліджували методами оптичної та скануючої електронної металографії, рентгенівської порошкової дифракції, енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії і диференціально-термічного аналізу. В ізотермічному перерізі при 650 ºС структура сплавів містила однофазні області існування А2 та В2 розчинів, або 2-фазну область їх сумісного формування. Перехід першого порядку невпорядкованих фаз А2↔В2 спостерігається при низькому вмісті Ga. При збільшенні вмісту Ga в матеріалі

існує перехід другого порядку $A2 \leftrightarrow DO_3$, $B2 \leftrightarrow DO_{19}$, оскільки більше атомів Ga заміщаються атомами Al в гратці A2-розчину. Область існування впорядкованої $D0_{19}$-фази в сплавах Fe-Ga стає нестабільним вже при додаванні декількох атомних відсотків Al.



(а) (б)

Рисунок 1.7 – Діаграма Fe-Al-Ga в області залізного кута: ізотермічний переріз при температурі 650 °С (а) та політермічний переріз для сплавів $Fe\text{-}(Ga_{0,75}Al_{0,25})$ [65, 66].

Вертикальний політермічний переріз діаграми, побудований авторами [66] за результатами власних дослідіжень, відноситься до матеріалів $Fe\text{-}(Ga_{0,75}Al_{0,25})$ в концентраційному інтервалі Fe від 90 до 70 % ат. В області від 10 до 20 мол.% $(Ga_{0,75}Al_{0,25})$ існує однофазна область A2-розчину на основі ОЦК-гратки Fe, що розширюється з підвищенням температури. Двофазна область $A2 + L1_2$ є стабільною в концентраційному інтервалі від 20 до 30 % мол. $(Ga_{0,75}Al_{0,25})$ при температурах нижче температури проходження евтектоідної реакції $D0_3 \leftrightarrow A2 + L1_2$, яка має місце при 584 °С.

1.2 Умови отримання та легування сплавів Fe-Ga

Ґалфеноли отримують, головним чином, методом лиття, хоча в останні роки з'явилися технічні пропозиції отримання композиційних матеріалів методами порошкової металургії. Отримані порошки пропонується в подальшому ущільнювати для отримання компактних магнітних матеріалів, або використовувати для 3d-друку, чи як магнітні наповнювачі в композиційних матеріалах.

1.2.1. Структура і властивості литих сплавів Fe-Ga

Матеріали, отримані литвом піддають відпалу та наступній механічній обробці. Режими термічної та механічної обробки литих сплавів мають вирішальне значення для отримання необхідних властивостей, що пов'язано з суттєвою різницею між магнітними характеристиками фаз, що складають об'єм матеріалу.

Так, феромагнітними фазами в сплавах на основі Fe-Ga є: A2, $D0_3$ та $L1_2$. Причому, фази $D0_3$ та $L1_2$, на відміну інших, характеризуються упорядкованими структурами, та мають протилежний знак намагніченості і, відповідно, протилежний магнітострикційний ефект.

На практиці, як правило, структура сплавів системи Fe-Ga, зокрема складу ґалфенолів, після лиття не співпадає з фазами, що існують в рівноважних діаграмах [8]. Умови кристалізації ґалфенолів такі, що зазвичай формуються метастабільні фазові стани, і залежно від умов термообробки кількість і склад фаз в структурі матеріалів може докорінно змінюватися [67-69].

В роботі [70] досліджено магнітострикцію зразків сплаву Fe-27Ga, отриманих за різних умов, при максимальному значенні магнітного поля 40 кА/м. Порівнювали литі зразки до відпалу, та після відпалу при 400°C протягом 350 хв і 600 хв. За результатами досліджень структури сплаву методом рентгенівської зворотної дифракції електронів і нейтронів in situ (EBSD) встановлено, що литий матеріал, який демонструє найвищу

магнітострикцію насичення з відносним подовженням 105 ppm, містить практично 100% фази $D0_3$. Відпал литих зразків при 400 °С протягом 350 хв і 600 хв призводить до зменшення магнітострикції насичення на ~20% та ~50% відповідно, і супроводжується утворенням фази $L1_2$. Автори показали, що чим довший час відпалу, тим більшою є об'ємна частка фази $L1_2$ у зразку (рис.1.8), чим, на їх думку, і пояснюється зниження магнітострикції насичення.

Дослідження структури литих сплавів із вмістом Ga від 9 до 45% (тут і далі % ат.) проведено в [71]. Згідно з даними в литих сплавах Fe–Ga із вмістом Ga до 20% формується розпорядкована A2-фаза. Параметр гратки зростає практично лінійно від 2,867 (в чистому Fe) до 2,905 Å зі збільшенням вмісту Ga до 18,5% у литому стані. При подальшому зростанні концентрації Ga у сплавах параметр гратки змінюється нелінійно, що пов'язане з розвитком ближнього упорядкування. Авторами було зроблено припущено, що починаючи зі складу Fe-29Ga упорядкування $D0_3$ змінюється на упорядкування фази B2. Так, сплави Fe–31,1Ga та Fe-32,9Ga у литому стані мають B2 структуру із включеннями фази $D0_3$.

У структурі литого сплаву Fe-38,4Ga присутня фаза A2 і, можливо, фаза $Fe_{13}Ga_9$, згадана у роботі Х. Окамото [59], структура якої дотепер не розшифрована.

У сплавах з концентрацією Ga від 19 до 23% Ga деякими авторами спостерігалися нановключення m-$D0_3$ (модифіковані $D0_3$), що мали розмір 2–5 нм [71, 72]. При концентрації Ga > 19% Ga об'ємна частка m-$D0_3$ включень знижувалася, що співпадало зі зниженням константи насичення магнітострикції, зафіксоване авторами роботи.

Згідно з фазовою діаграмою Окамото [59] склад Fe–45,0Ga може перебувати у двох фазових станах: низькотемпературному α-Fe_6Ga_5 (моноклинна симетрія) та високотемпературному (при T≈780–800°C) β-Fe_6Ga_5 (ромбоедрична симетрія). Однак у литому стані в цьому сплаві є тільки метастабільна β-фаза [8].

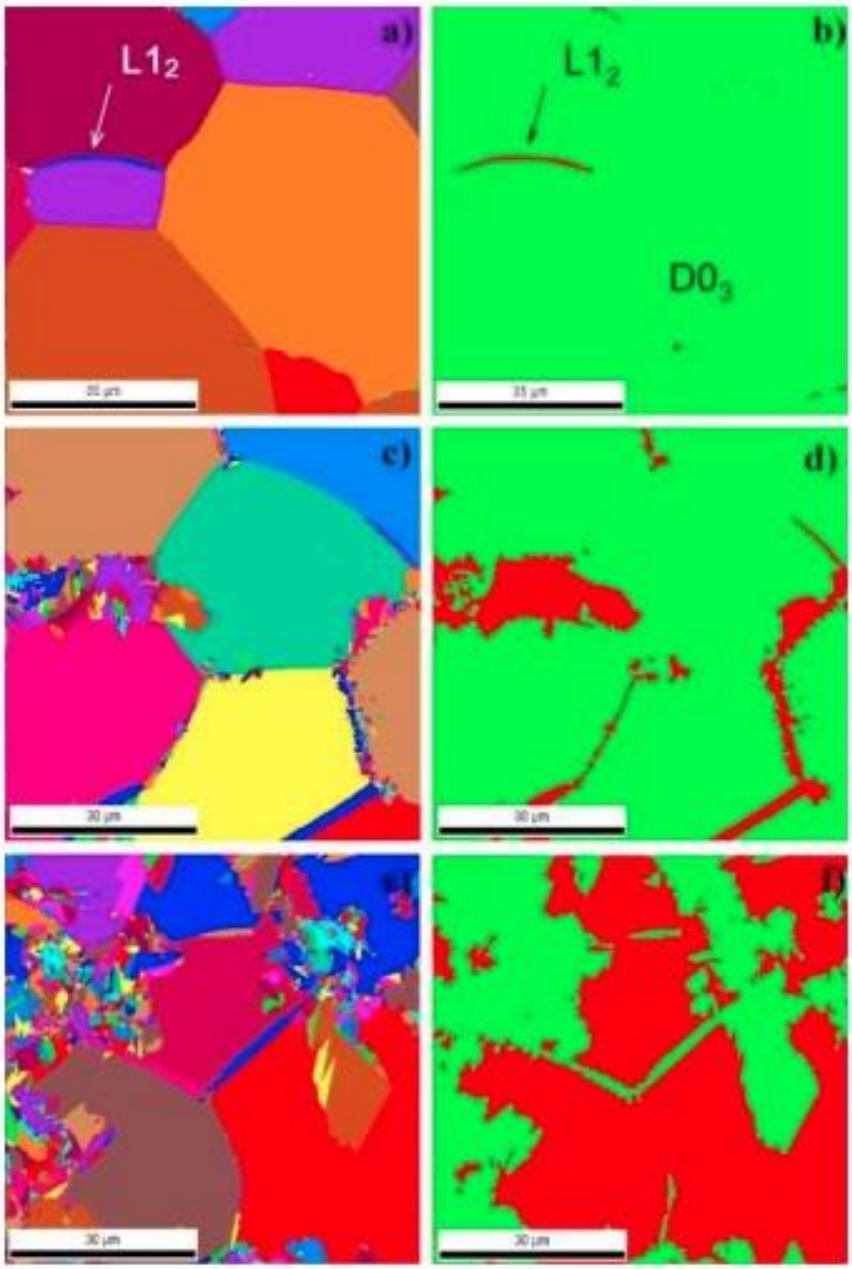


Рисунок 1.8 - Мікроструктура (ліва колонка) та аналіз EBSD (права колонка) сплаву Fe-27% ат. Ga після відпалу при 400°C протягом 200 хв (а, б), 350 хв (в, г) і 600 хв (д, е). На фото EBSD (права колонка) зелений кольор має ОЦК –фаза, а червоний ГЦК фаза. Масштабні шкали на всіх рисуннках відповідають 30 мкм [70].

Магнітострикція майже параболічно збільшується зі збільшенням вмісту Ga до 17% незалежно від попередньої термічної обробки, проте при вмісті Ga від 17 до 20% термообробка істотно впливає на величину магнітострикції. вона

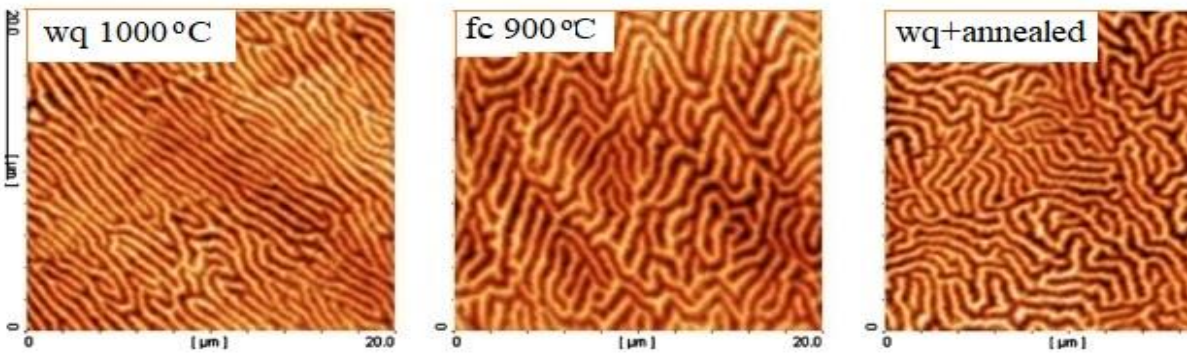
досягає максимального значення (біля 300 ppm) при 19% Ga у разі загартування з однофазної A2-області. При подальшому збільшенні змісту Ga магнітострикція знижується. Це зниження пов'язується з появою впорядкованої структури $D0_3$. Другий пік магнітострикції виявлено при вмісті Ga близько 27%, що на думку деяких авторів [21] є наслідком значного зниження модуля зсуву у цих сплавах. Потім, на залежності магнітострикції від складу спостерігається перелам у напрямку зниження її величини через утворення впорядкованої рівноважної $L1_2$ - фази, що має негативну магнітострикцію.

В роботі [73] проведені дослідження впливу швидкості охолодження на структуру та функціональні властивості сплаву Fe-19Ga. За результатами РФА з високою роздільною здатністю (XRD) встановлено, що зразок, охолоджений у печі від 900 С (fc900C), що містить виділення упорядкованої D03-фази; в той час, як в зразках, загартованих водою (wq 900 та wq1000) фіксується лише фаза твердого розчину зі структурою А 2. Проведення відпалу зразка, загартованого з 900 оС (wq+annealed) також призводить до утворення D03-фази. Магнітна доменна структура, вивчена за допомогою магнітно-силової мікроскопії (MFM), показує, що зразок (wq 900 оС) має правильну вирівняну смугасту доменну структуру, тоді як в зразках (fc 90) та (wq+annealed) доменна структура має неправильну лабіринтову форму (рис.1.9, а).

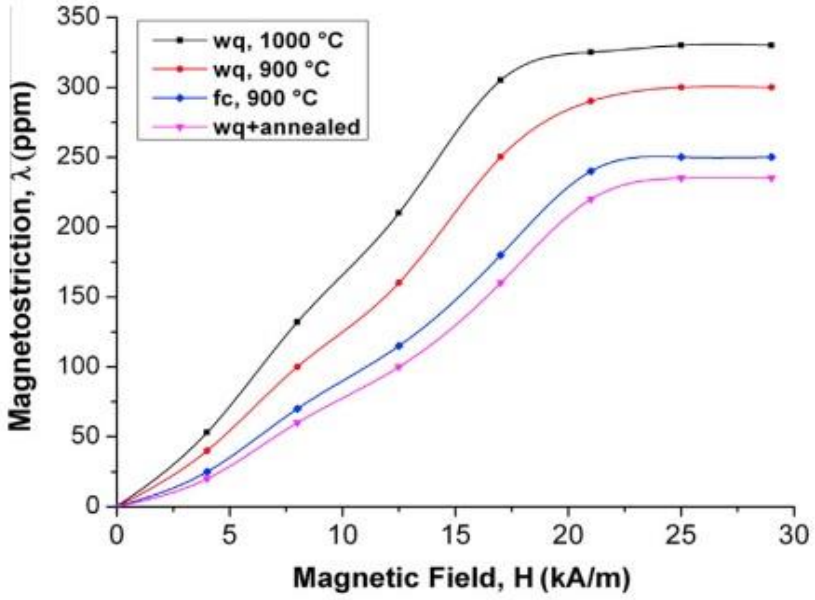
Заміри магнітострикції зразків залежно від зовнішнього прикладеного магнітного поля показали, що зразок (wq1000) характеризувався найвищим відносним подовженням (константою магнітострикції λs), тоді як зразки (fc 900) та (wq+annealed) мали найнижчі значення цього параметру (рис.1.9, б).

Моделювання структурних та магнітних властивостей сплавів Fe–Ga проведено в роботі [74]. Авторами досліджені енергетичні умови існування кристалічних структур $D0_3$, $L1_2$, B_2, $D0_{19}$ та A2 сплавів $Fe_{100-x}Ga_x$ (x = 0…31,3 % ат.) в рамках теорії функціоналу густини. Методом електронної релаксації визначено рівноважні значення параметрів решітки фаз та енергія основного стану, показано, що збільшення вмісту атомів Ga приводить до

зростання рівноважного параметра решітки, що узгоджується з експериментом, проведеним в [71].



(а)



(б)

Рисунок 1.9 – Типові магніто-домені структури (а) та характерні криві магнітострикції зразків сплаву Fe-19Ga, залежно від умов їх отримання. Позначки на фото та графіку: гартування від температур 1000, 900 °C (wq); повільне охолодження з піччю (fc); відпал після гартування при 1000 °C протягом 30 хв (wq+annealed) [73]

Згідно розрахунків, проведених авторами, ділянки $0 \le x \le 6{,}25\%$ Ga та $6{,}.25 < x \le 21{,}88\%$) відповідають найбільш енергетично вигідним структурам A2, $D0_3$ та $L1_2$ відповідно. При нагріванні спостерігаються такі перетворення у відповідних концентраційних інтервалах: $D0_3 \rightarrow$ A2 ($6{,}25 \le x \le 18{,}75\%$), $D0_3 \rightarrow L1_2 \rightarrow$ A2 ($18{,}75 < x \le 21{,}88\%$) та $L1_2 \rightarrow D0_{19} \rightarrow$ B2 $\rightarrow$ A2 ($21{,}88 < x \le 31{,}25$).

В [74] спостерігалася зміна магнітострикції між загартованими та відпаленими литими сплавами Fe-(18–20)% Ga, що автори пов'язують з формуванням стійких локальних кластерів із B2-структурою. При вмісті Ga > 17% в сплавах Fe-Ga, термічна обробка суттєво впливає на кількість A2, $D0_3$ та $L1_2$-фаз, а значить може сильно змінювати магнітострикційні властивості цих матеріалів.

В роботі [75] досліджували магнітострикцію зразків складу Fe-27%Ga, отриманих методом направленої кристалізації, залежно від співвідношення різних фаз в структурі матеріалу (рис.1.10).

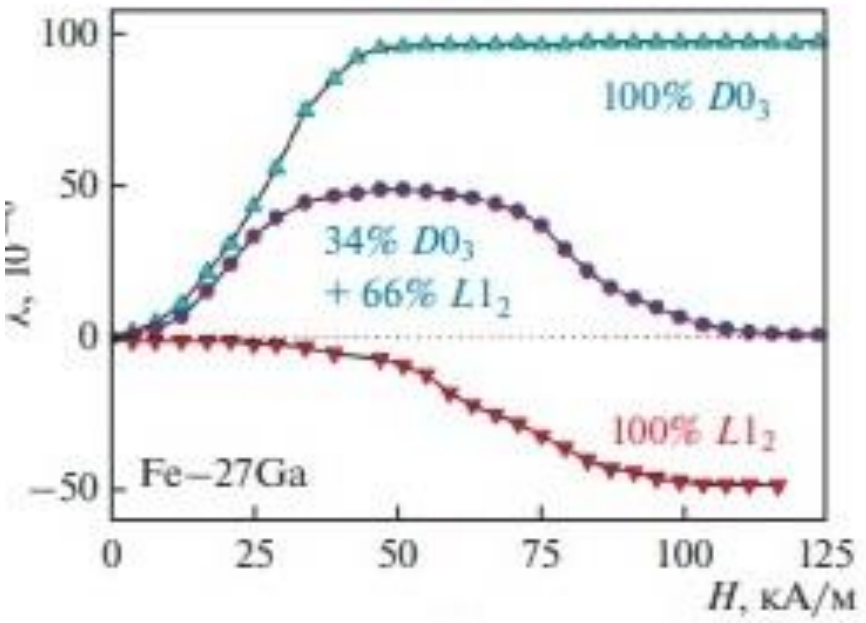


Рисунок 1.10 – Зміни вигляду кривої магнітострикції від співвідношення фаз в структурі сплаву Fe-27Ga [75]

Так, сплав Fe-27Ga з $D0_3$-структурою мав позитивну магнітострикцію ≈100 ppm та магнітне поле насичення $H_S(D0_3)$ = 45 кА/м. Інший зразок, що мав $L1_2$-структуру характеризувався негативною магнітострикцією ≈ –50 ppm при більш високому полі насичення $H_S(L1_2)$ = 90 кА/м. Немонотонна зміна рівня магнітострикції залежно від величини прикладеного магнітного поля спостерігалася після ізотермічного відпалу литого зразка при 400°C протягом 6

год, в результаті якого структура зразку містила $D0_3$ -та $L1_2$-фази у співвідношенні 66% до 34%. Якщо в структурі сплаву присутні 2 впорядковані феромагнітні фази $D0_3$ і $L1_2$, які мають протипожежний по знаку магнітострикційний ефект, то в такій структурі залежність магнітострикції від напруженості магнітного поля буде мати немонотонний характер, що підтверджується експериментом (рис. 1.10).

1.2.2 Розробки та застосування порошкових матеріалів Fe-Ga

В останні роки з'являються науково-технічні пропозиції щодо використання технологій порошкової металургії для отримання композиційних магнітострікційних матеріалів, що містять ґалфеноли. Так, в роботі [76] досліджували зразки, отримані шляхом сплавлення елементарних Ga та Fe за допомогою технології індукційного плавлення. Злитки складу $Fe_{80}Ga_{20}$ і $Fe_{73}Ga_{27}$, кожен з масою ~200 г, спочатку подрібнювали на грубі шматочки з розмірами в декілька міліметрів. Далі подрібнений сплав разом зі стальними кульками (в однаковій масовій пропорції) розмелювали в середовищі ізопропілового спирту у високоенергетичному кульовому млині SPEX 8000 Mixer/Mill протягом 8 годин. Дослідження морфології і структури порошків методами РЄМ та EBSD-сканування показали, що частинки порошку складу мають переважно лускоподібну форму, і складаються переважно з зерен, орієнтованих в напрямках (001) (рис.1.11).

Для вимірювання магнітних властивостей порошки консолідували у форму дисків діаметром 10 мм і товщиною 0,8 мм гарячим пресуванням при 800 або 1200 °С. За даними РФА зразків консолідація порошку шляхом гарячого пресування приводить до появи $L1_2$-фази в структурі матеріалу складу $Fe_{73}Ga_{27}$ (рис.1.12).

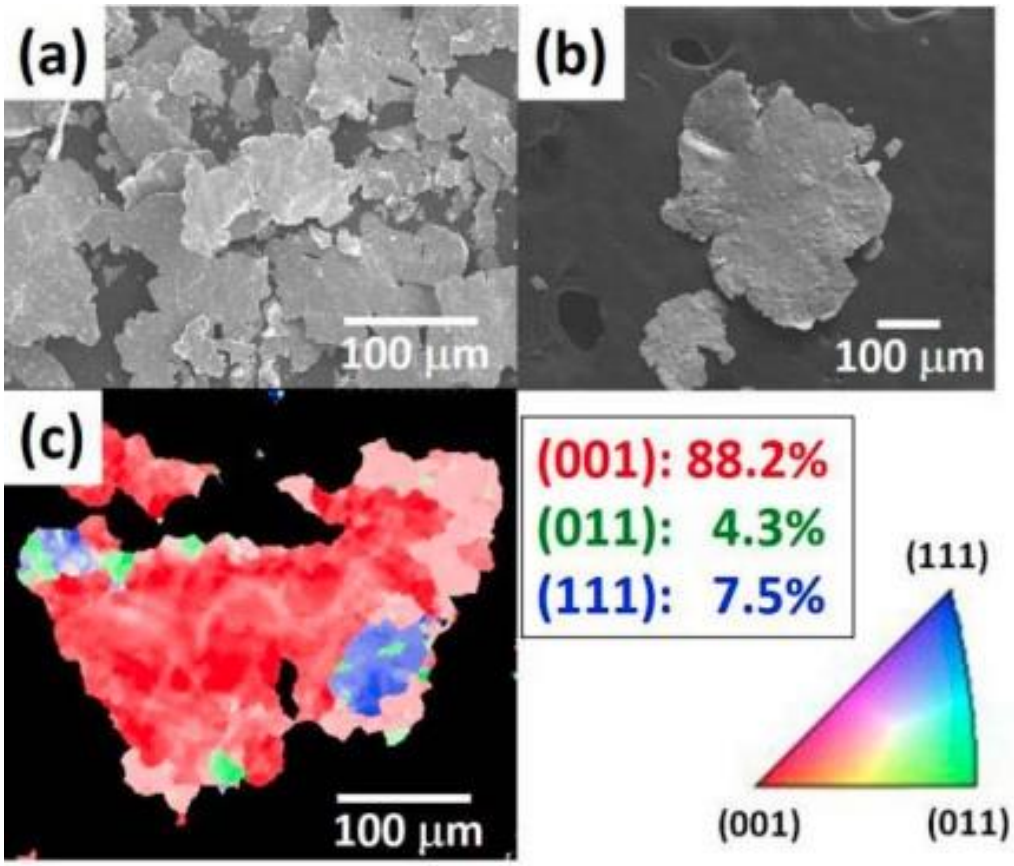
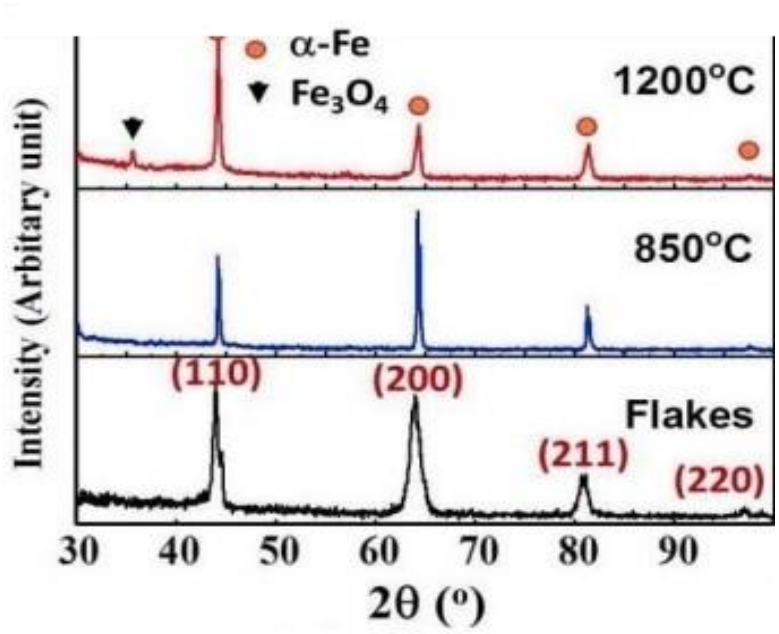


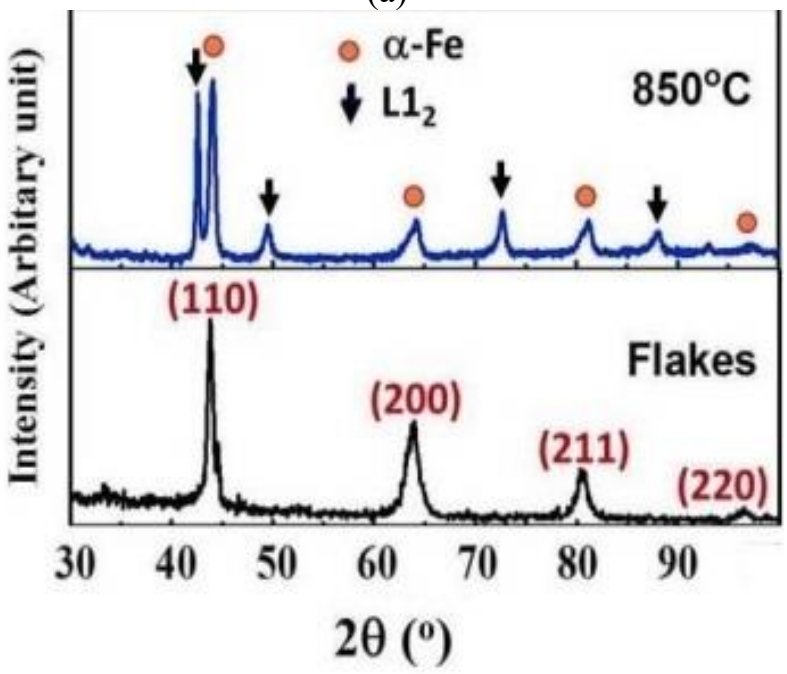
Рисунок 1.11 – REM зображення частинок порошку сплаву $Fe_{80}Ga_{20}$ (а, б) та EBSD-скановане зображення вздовж поверхні частинки, запресованій в електропровідній полімерній матриці, на якому червоним, зеленим та синіми кольорами* позначені площі частинки, зайняті зернами орієнтованими в напрямках (001), (011) і (111) відповідно [76]

* кольорове фото див. електронну версію

Магнітострикцію насичення вимірювали в зовнішньому магнітному полі ±15 кЕ (±1193 кА/м), що утворювалося постійними магнітами Nd–Fe–B. Зразок обертався від піку до піку насичення, вимірювання відносних змін розмірів зразку фіксували за допомогою тензодатчиків. Результати вимірювання магнітострикції показали, що композит, наповнений частинками вихідного порошку складу $Fe_{80}Ga_{20}$ має в дослідних умовах найбільшу магнітострикцію насичення (пікове значення), яке дорівнює 75…77 ppm (рис.1.13).



(а)



(б)

Рисунок 1.12 – Діфрактограми зразків, отриманих з порошкових сплавів $Fe_{80}Ga_{20}$ (а) та $Fe_{73}Ga_{27}$ (б) залежно від режиму температури консолідації (Flakes – частинки вихідного порошку, середній розмір 73 мкм) [76].

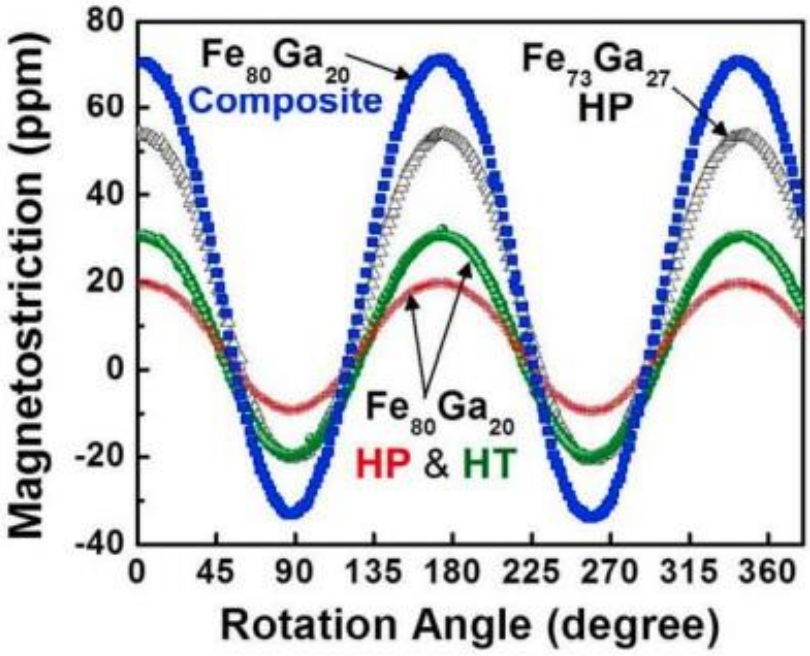


Рисунок 1.13 – Спостереження магнітострикції вздовж довільного напрямку залежно від складу та термічної обробки: (HP) – гаряче пресування при 850 °C; (HT)- гаряче пресування при 1200 °C; крива з синіх квадратиків - полімерний композит, заповнений частинками вихідного порошку $Fe_{80}Ga_{20}$; *крива з сірих трикутничків - зразок складу $Fe_{73}Ga_{27}$ після гарячого пресування (HP) при 850 °C [76]

* кольорове фото див. електронну версію

Автори роблять висновки, що процес високоенергетичного кульового помелу у вологому стані вигідно відрізняється від інших методів диспергування. Зокрема, для порошків, отриманих розпиленням або сухого помелу, характерні сферична та нерегулярна форма частинок, відповідно. Отримані авторами порошки, на їх думку, можуть мати підвищенні магнітні властивості за рахунок пласкої форми та переважної орієнтації зерен вздовж напрямку (001). Результати випробувань на магнітострикцію показали, що термомеханічна обробка вихідних порошків приводить до зниження магнітострикції, що пояснюється ініціацією в цих умовах структурно-фазового переходу $A2 \rightarrow L1_2$. Технологічні та функціональні властивості вихідних

порошків Fe–Ga роблять їх дуже перспективними як магнітострикційний порошковий матеріал, зокрема при тривимірного друку.

1.2.3 Вплив легування алюмінієм та перехідними і рідкоземельними металами на структуру та властивості ґалфенолів

Враховуючі подібність властивостей Ga та Al цікавими є результати [77], де представлені порівняльні дані по магнітострикції для монокристалів сплавів Fe-Al та Fe-Ga.

На рис. 1.14 представлений графік змін сумарної константи магнітострикції насичення в напрямку [100] - 3/2 $\lambda = -\lambda_{\parallel} + \lambda_{\perp}$ (в ppм=10^{-6}), залежно від вмісту Ga або Al в сплавах (в % ат.).

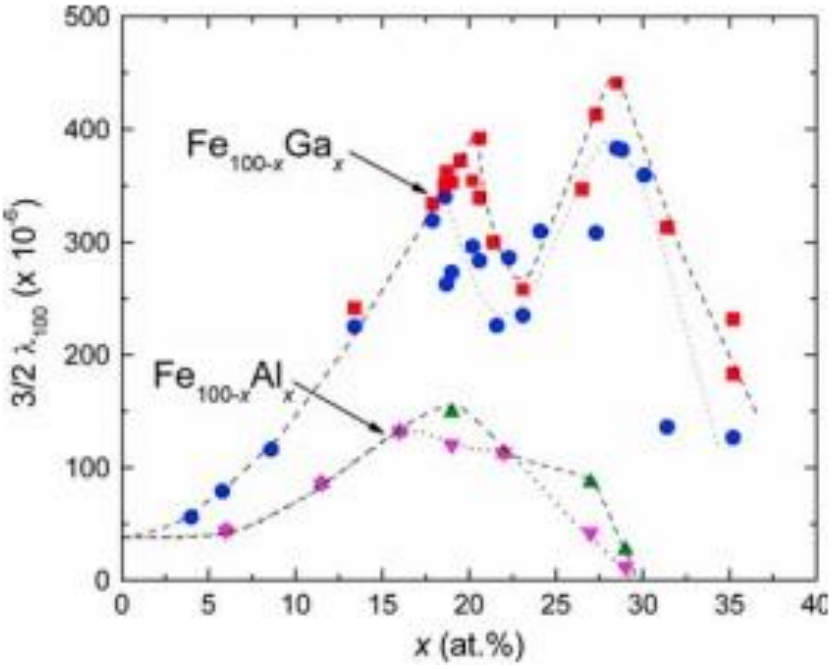


Рисунок 1.14 – Залежність магнітострикції від складу монокристалів Fe–Ga та Fe–Al: сині кружки та рожеві трикутники (нагорі) показують значення після охолодження зразків у печі зі швидкістю 600 °C/год; червоні квадрати та зелені трикутники (унизу) – витримка в печі протягом 4 год з наступним гартуванням у воду з 1000°C [77.]

* кольорове фото див. електронну версію

На кривій залежності магнітострикції сплавів Fe-Ga спостерігається два максимуми: в районі 18–20 та 27–28% Ga. Збільшення магнітострикції $3/2\lambda_{100}$ відбувається при заміщенні навіть невеликої кількості Fe на Ga. Перший максимум магнітострикції для сплаву Fe-Al також має місце при вмісті Al близько 18%, тобто поблизу межі його розчинності в α-Fe (атоми Al і Ga знаходяться у вузлах ОЦК решітки α-Fe). До певної міри фазові діаграми систем Fe Al і Fe Ga подібні одна одній з боку заліза. Обидва елементи збільшують магнітострикцію в ОЦК сплавах на основі Fe. Однак для монокристалічного сплаву Fe-20Al величина магнітострикції у напрямку (100) більш ніж у 2,5 рази поступається за своїм значенням сплаву Fe-20Ga.

Електронна конфігурація немагнітного Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2\ 3p^1$, подібна до конфігурації немагнітного Ga: 1s22s22p63s2 3p63d104s24p1, що обумовлює подібність основних властивостей цих металів. Тому Fe-Al і Fe-Ga-сплави демонструють багато спільних рис з погляду їх фізичних та механічних властивостей. Обидва елементи Al і Ga підсилюють магнітострикцію [5] та демпфувальну здатність α-Fe [78, 79]. Однак, встановлено, що часткова заміна атомів Ga на атоми Al у сплавах Fe–Ga призводить до деякого зниження магнітострикції [5].

Разом тим, згідно [80] легування алюмінієм приводить до підвищення механічних характеристик матеріалів Fe-Ga при кімнатній температурі. Автори роботі отримували сплави Fe82Ga18-xAlx (x=0, 4,5, 6, 9, 12, 13,5) методом направленої кристалізації, з переважною орієнтацію зерен <001> вздовж стрижнів зі сплаву. Магнітострикція насичення сплаву Fe82Ga13,5Al 4,5 становила 247 ppm. Результати механічних випробувань на розтяг показали, що пластичність бінарного сплаву Fe-Ga покращується при додаванні Al. Так, руйнування сплаву Fe82Ga18 виникало при остаточній деформації 1,3%, тоді як в сплаві Fe82Ga9Al9 остаточна деформація становила 16,5%. Наявність зубчастої текучості на кривих напруга-деформація, що є ознакою утворення великої кількості деформаційних двійників (рис.1.15, а), на думку авторів, вказує на наявність поєднання механізмів ковзання та двійникування, за

рахунок чого підвищується пластичність сплавів при розтягу. При легуванні сплавів алюмінієм магнітострикція насичення знижується приблизно пропорційно частці ґалію, заміненого на алюміній (рис.1.15, б). Автори вважають, що постійний сумарний вміст легуючих компонентів Al в Ga в сплаві на рівні 18% ат. призводить до стабілізації DO_3-фази.

В той же час, в роботі [81] для сплаву близького складу (Fe-12Ga-5Al) в загартованому стані магнітострикція насичення склала всього 80 ppm, що ілюструє значну різницю в абсолютних значеннях магнітострикції від автора до автора.

Борміо-Нунес із співавт. досліджували вплив добавок Al, Co і Ni в сплав з нижчим вмістом галію – $Fe_{85}Ga_{15}$ [82]. Зливки складу $Fe_{85}Ga_{15}$, $Fe_{78}Co_7Ga_{15}$, $Fe_{78}Ni_7Ga_{15}$ і $Fe_{85}Ga_{10}Al_5$ були отримані шляхом лиття в мідну виливницю, Максимальне значення магнітострикції дорівнювало 75 ppm для потрійного сплаву $Fe_{85}Ga_{10}Al_5$, що виявилося вище значень для подвійного сплаву $Fe_{85}Ga_{15}$ (41 ppm). Сплави з Co і Ni показали значення магнітострикції на рівні 48 і 51 ppm відповідно. Автори роблять висновок, що легування полікристалічних сплавів Fe–Ga алюмінієм та перехідними d-металами (Ni, Co) призводить до зниження значень магнітострикції.

Вплив ряду металів (V, Cr, Mn, Mo,Co, Ni, Rh) на магнітострикцію (3/2λ100) у монокристалах Fe–Ga досліджено у роботі [77]. Майже у всіх випадках добавка третього елемента (перехідного металу) знизила значення магнітострикції в порівнянні з характеристикою подвійного Fe-Ga-сплаву. Винятком є легування сплаву Fe-17Ga елементами Al і Sn (до 1…2 % ат.) привело до збільшення магнітострикції на ~20…35 ppm.

Авторами не вказано причину такого розкиду результатів, просто констатується факт, що більшість перехідних металів стабілізує $D0_3$ структуру Fe-Ga-сплавах. Добавки V і Cr в Fe-Ga-сплави кількості не більше 2% не мають критичного впливу на магнітострикційний ефект, покращуючи їх механічні властивості. Додавання Mn більше 1% призводить до значного

зменшення магнітострикції. Легування Co, Ni та Rh призводить до значного зменшення магнітострикції в монокристалах.

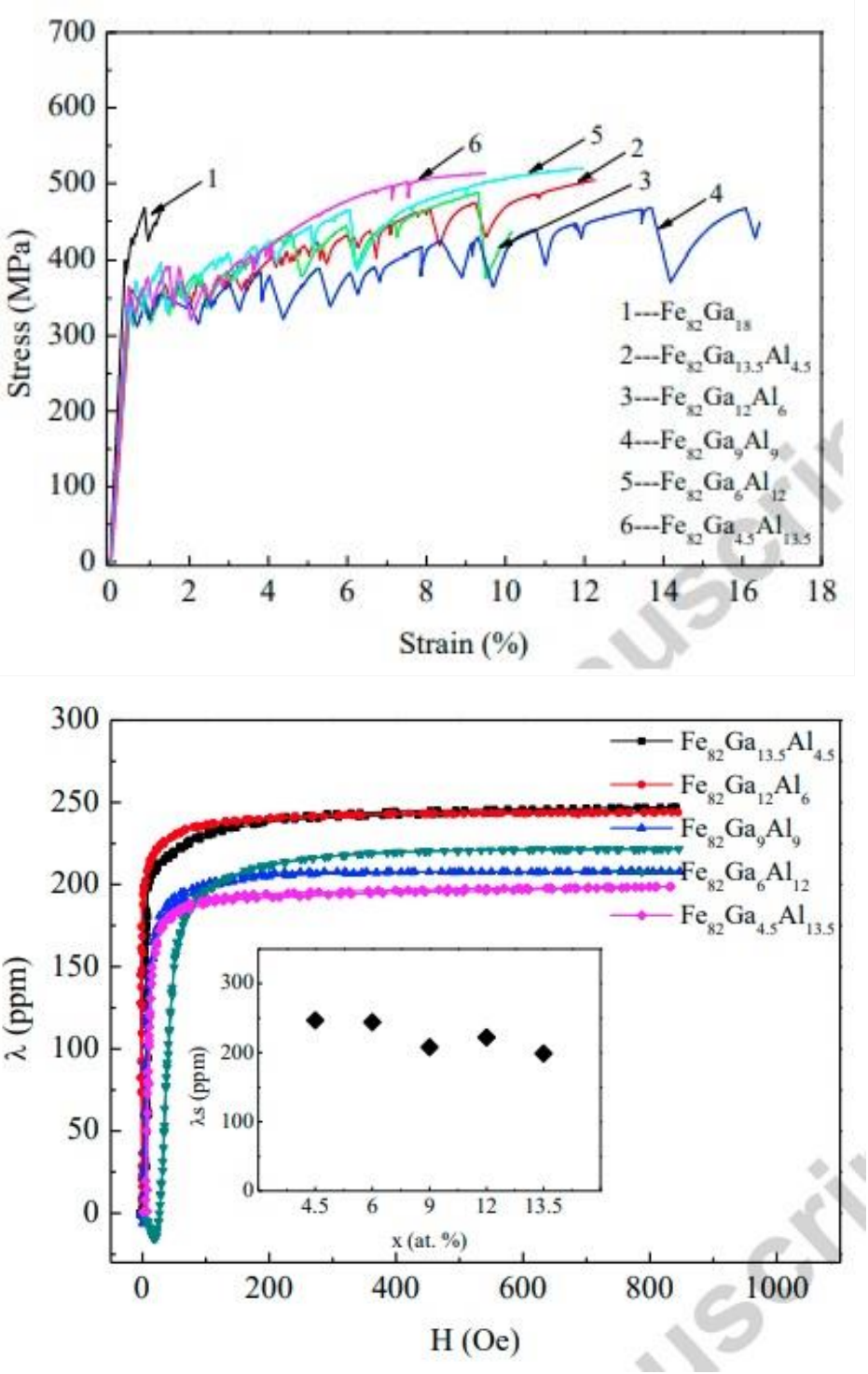


Рисунок 1.15 - Криві деформації (а) та магнітострикції (б) для сплавів $Fe_{82}Ga_{18-x}Al_x$ [80]

Поряд із виявленими загальними тенденціями, слід звернути увагу на значний розкид абсолютних значень магнітострикції не тільки багатокомпонентних, а й подвійних сплавів у різних авторів.

В 1960-х рр. [83] було виявлено гігантську анізотропну магнітострикцію в ряду рідкісноземельних металів (РЗМ) з гексагональною структурою, при низьких температурах, а пізніше – в інтерметалідах рідкоземельний елемент – перехідний метал типу $TbFe_2$ та $DyFe_2$, вже за кімнатних температур. Атоми Tb, Dy і деяких інших РЗМ, маючи великі орбітальні моменти, посилюють анізотропну магнітострикцію сплавів на основі заліза. Цей факт визначив дослідження в напрямку підвищення функціональних характеристик Fe–Ga сплавів за рахунок їх мікролегування рідкісноземельними елементами у кількості 0,1…1% ат. [52, 84- 86].

В роботах [87, 88] повідомляється, що легування Fe-Ga сплавів РЗМ призводить до значного збільшення магнітострикції в них, аж до величин близько 1000 ppm і більше. При цьому, вплив РЗМ на кінетику фазових перетворень у системі Fe–Ga не досліджувався, повідомляється лише про дуже обмежену їх розчинність у твердому А2-розчині, після чого починає виділятися евтектика, що містить рідкісноземельні метали. Слід зазначити що, незважаючи на загальну тенденцію до збільшення магнітострикції в присутності РЗМ, такі високі значення магнітострикції як ≥1000 ppm у Fe–Ga–РЗМ-сплавах не знайшли підтвердження в інших роботах.

Суттєвою перевагою подвійних Fe-Ga сплавів перед аналогами з добавками РЗМ є можливість їхньої механічної обробки традиційними методами деформації з використанням існуючої металургійної інфраструктури. Це можливо завдяки порівняно хорошим механічним властивостям Fe–Ga сплавів при концентраціях Ga близьких до першого піку магнітострикції на кривій магнітострикція, який відповідає складу Fe-(17…19% ат. Ga, (див. п.1.2.1, рис.1.8).

Так, межа міцності сплаву $Fe_{83}Ga_{17}$ становить близько 440 МПа, для порівняння міцність Terfenol-D складає всього 27 МПа, а п'єзокераміки – близько 100 МПа [8, 18, 89].

1.2.4 Перспективи використання ефекту дисперсного зміцнення при легуванні ґалфенолів для покращення їх властивостей

Окреме місце в розробках ґалфенолів займає задача підвищення механічних характеристик та корозійної стійкості, що дає можливість для розширення сфери їх використання.

Легування ґалфенолів є одним із напрямків покращення їх властивостей, яке переслідує, як правило, одну з двох цілей: 1) покращити здатність до оброблення та підвищити механічні характеристик, завдавши при цьому мінімум шкоди основному функціональному призначенню - магнітострикції, і 2) підвищити магнітострикцію насичення. Як результат, вибір легуючих елементів визначається тим, яке з цих двох завдань вирішується.

Одним з ефективних методів зміцнення сплавів на основі заліза є легування дисперсними твердими тугоплавкими частинками, інертними до матриці, як це використовується в технології отримання карбідосталей [90]. Зокрема, карбіди, нітриди та бориди титану, що відносяться до металоподібних тугоплавких сполук, мають високу твердість, модуль пружності та корозійну стійкість, в поєднанні з відносно низькими значеннями електроопору [91]. Такий комплекс властивостей обумовлює перспективність використання цих сполук як легуючих домішок для покращення властивостей ґалфенолів.

Відомо, що карбід і нітрид титану мають відносно широкі області гомогенності ($TiC_{0,6}$ ….TiC та $Ti_{10}N_6$ ….TiN), утворюючи дефектні структури. При цьому атоми Ті формують кубічну гранецентровану гратку, а менші за розміром атоми С або N займають октаедричні пустоти. У результаті виникає структура типу NaCl, що складається з двох вставлених одна в одну

гранецентрованих кубічних граток. Властивості боридів є більш подібними до керамічних матеріалів, і мають більшу твердість, зносостійкість, та корозійна стійкість, ніж карбіди і нітриди. Крім того, серед металоподібних сполук, після інтерметалідів, бориди характеризуються найбільшим запасом пластичності, та меншою, порівняно з карбідами, чутливістю до термоударів [92].

В структурі дисперсно зміцнених композитів з матрицею із заліза або сталей (карбідосталей), які, зазвичай, легують карбідами, боридами або нітридами титану, дисперсні тугоплавкі включення можуть займати від 20 до 70 % об. матеріалу. За твердістю та міцністю ці матеріли поступаються твердим сплавам, але є твердішими та міцнішими за звичайні сталі. Після загартування та відпалу ці матеріали набувають високої твердості (до 85…88 HRA), а спроможність деформуватися дозволяє піддавати їх багатьом видам механічної обробки при кімнатних температурах, на відміну від твердих сплавів [93-95.]. Оскільки основою ґалфенолів є матриця на основі заліза, логічним є припущення щодо наявності подібного ефекту в сплавах Fe-Ga.

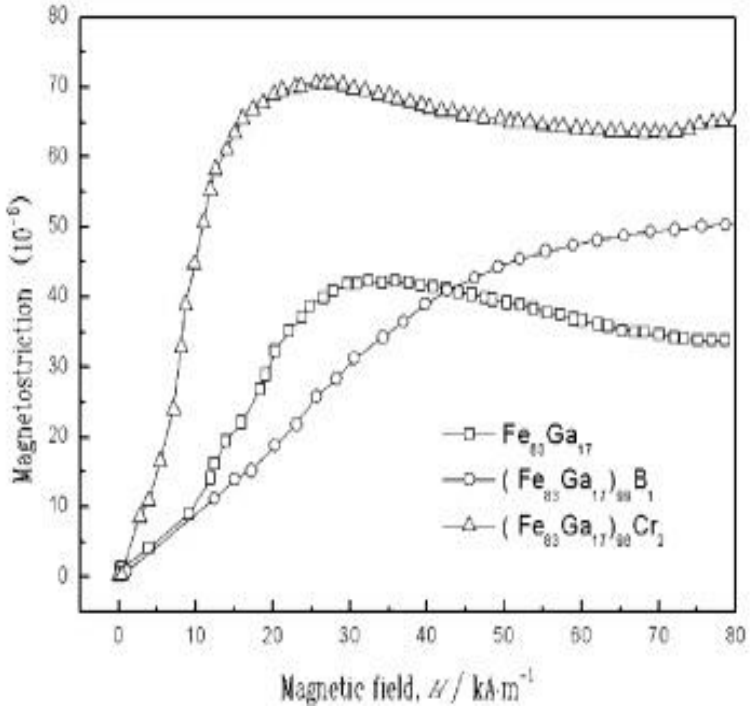
Наразі в літературі відсутні будь які відомості щодо легування матеріалів системи Fe-Ga карбідами, або боридами чи нітридами титану. Тим більш цікавими є окремі публікації, що містять дослідження впливу елементарного вуглецю, бору та азоту на магнітострикційні та механічні характеристики ґалфенолів.

Так, в роботі [96] представлені результати досліджень впливу малих добавок B (до 1 % ат.) на властивості сплаву $Fe_{83}Ga_{17}$. Встановлено, що невелика добавка B збільшує область пружності полікристалічного сплаву за кімнатної температури, і водночас з цим відчутно покращує магнітострикцію (рис. 1.16).

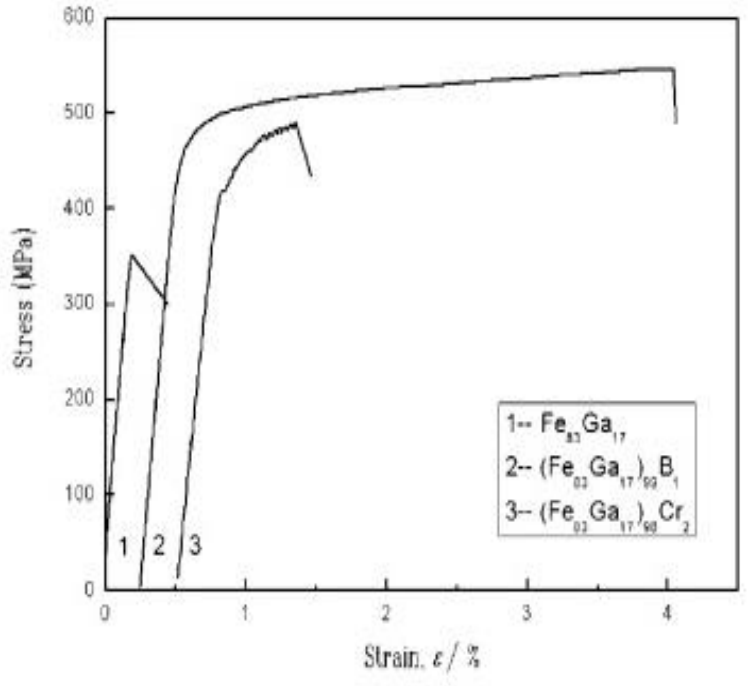
В роботі [97] досліджено мікроструктуру, магнітострикційну поведінку та мікрохвильові властивості тонких плівок складу $(Fe100-yGay)1-xBx$ (x=0…21 та y=9…17).

Встановлено, що додавання B в сплав Fe-Ga змінює полікристалічну фазу на аморфну і призводить до комбінації магнітних властивостей, що забезпечує

покращення константи магнітострикції з 25…50 до рівня 70 ppm. Автори вважають, що подібні плівки є хорошими кандидатами для роботи в регульованих магнітоелектричних мікрохвильових пристроях.



(а)



(б)

Рисунок 1.15 – Зміни залежностей магнітострикція - напруженість магнітного поля (а) та криві напруження-деформація (б) залежно від складу матеріалу [96]

В роботі [98] представлені результати, що демонструють суттєвий вплив С на магнітострикційні властивості ґалфенолів складу Fe-(16…19) %ат.Ga. Авторами проведено дослідження впливу деяких елементів (C, V, Cr, Mn, Co, Rh) на властивості монокристалів Fe-Ga, які отримували дуговим переплавом методом Бріджмена, з загартовкою у воду та наступним відпалом. Випробування показали, що допування сплаву вуглецем, сприяє підвищенню магнітострикції λ_{100} та λ (011) до рівня, що перевищує аналогічні ефекти при легуванні 3d- і 4d- та РЗМ-металами (рис.1.16).

Даний ефект покращення магнітострикції авторами пояснюється збереженням А2- і В2-кубічних структур, у разі якщо до цього сплаву додається невелика кількість атомів В. Ймовірно, що подібні механізми покращення функціональних та механічних властивостей працюють і при додаванні в матеріал бору. В рамках цієї гіпотезі можна припустити, що атоми В потрапляючи в октаедричні пори між вузлами в кубічній гратці сплаву Fe-Ga, можливо, створюють тетрагональні спотворення, як це спостерігається в сплавах Fe-Al .

В роботі [99] вивчали вплив допування сплавів Fe-Ga, що містили від 16 до 23 % ат.Ga, вуглецем, бором та азотом в кількості до 1 % ат.. Встановлено, що додавання атомів вуглецю, бору та азоту, які розчиняються у міжвузлях гратки твердого розчину, який є основою Fe–Ga сплавів, має невеликий, але сприятливий вплив на магнітострикцію сплавів Fe–Ga, особливо при складах з високим вмістом Ga (рис. 1.17).

Так, охолоджені та загартовані монокристалічні сплави Fe–Ga–C із вмістом 18 ат. % Ga та добавками бору та азоту, мають магнітострикцію λ приблизно на 10%–30% вищу, ніж у бінарних сплавів Fe–Ga. Автори зробили припущення, що атоми цих елементів входять у міжвузловий простір, заповнюючи октаедричні пори, як це має місце в чистому Fe, і тим самим пригнічують впорядкування розчину за схемою $A2 \rightarrow DO_3$, що призводить до збільшення магнітних властивостей сплавів. ДТА бінарних сплавів Fe–Ga та

потрійних сплавів Fe–Ga–C показав, що додавання C в систему Fe–Ga гальмує кінетику утворення $D0_3$ і розширює невпорядковану область розчину у порівнянні з повільно охолодженими зразками подвійного складу.

TABLE I. Sample composition, λ_{100}, and λ_{111}. Values for the samples after quenching are given in parentheses; quenched samples were annealed at 1000 °C for 4 h and then quenched in water.

Composition	$3/2\ \lambda_{100}$	$3/2\ \lambda_{111}$
$Fe_{82.3}Ga_{17.6}C_{0.07}$	322 (298)	···
$Fe_{83.7}Ga_{16.2}C_{0.08}$	268	···
$Fe_{81.3}Ga_{18.6}C_{0.08}$	369 (334)	···
$Fe_{81.2}Ga_{18.6}C_{0.17}$	342	···
$Fe_{82.5}Ga_{15.9}V_{1.6}$	257	···
$Fe_{80.7}Ga_{17.4}V_{1.9}$	253	···
$Fe_{82.1}Ga_{15.8}Cr_{2.1}$	255	···
$Fe_{78.1}Ga_{16.8}Cr_{5.1}$	76	···
$Fe_{74.3}Ga_{15.2}Cr_{10.5}$	3	···
$Fe_{82.2}Ga_{15.8}Cr_{2}$	···	−13
$Fe_{78.6}Ga_{16.2}Cr_{5.2}$	···	3
$Fe_{73.7}Ga_{15.8}Cr_{10.5}$	···	8
$Fe_{82.3}Ga_{16.7}Mn_{1.0}$	303 (285)	···
$Fe_{79.6}Ga_{16.6}Mn_{3.8}$	258 (261)	···
$Fe_{83.5}Ga_{15.7}Mn_{0.8}$	···	−21
$Fe_{79.6}Ga_{16.7}Mn_{3.7}$	···	−11 (−16)
$Fe_{78.4}Ga_{17.5}Mn_{4.1}$	···	15
$Fe_{81.2}Ga_{17.8}Co_{1.0}$	323	···
$Fe_{78.8}Ga_{19.3}Co_{1.9}$	253	···
$Fe_{74.3}Ga_{16}Co_{9.7}$	116	···
$Fe_{67.8}Ga_{17.4}Co_{14.8}$	43	···
$Fe_{74.2}Ga_{16}Co_{9.8}$	···	10
$Fe_{67.3}Ga_{17.7}Co_{15}$	···	29
$Fe_{88.8}Ga_{9.6}Rh_{1.6}$	99 (105)	···
$Fe_{79.5}Ga_{18.3}Rh_{2.2}$	264 (250)	···

Рисунок 1.16 – Константа магнітострикції зразків $3/2\lambda_{100}$ та $3/2\lambda_{111}$ залежно від їхнього складу. Значення для загартованих зразків наведено в дужках;

загартовані зразки відпалювали при 1000 °С протягом 4 год [98]

TABLE I. Composition and magnetostriction of Fe–Ga–C, Fe–Ga–B, and Fe–Ga–N alloys.

Composition	$3/2\ \lambda_{100}$ (ppm)	
	Slow cooled	Quenched
$Fe_{90.14}Ga_{9.7}C_{0.16}$	152	147
$Fe_{87.84}Ga_{11.9}C_{0.16}$	202	204
$Fe_{83.7}Ga_{16.2}C_{0.08}$[a]	268	279
$Fe_{82.4}Ga_{17.6}C_{0.07}$[a]	322	298
$Fe_{81.4}Ga_{18.6}C_{0.08}$[a]	369	334
$Fe_{81.3}Ga_{18.6}C_{0.17}$[a]	342	369
$Fe_{80.38}Ga_{19.6}C_{0.03}$	311	396
$Fe_{78.92}Ga_{20.9}C_{0.18}$	307	432
$Fe_{77.1}Ga_{22.7}C_{0.20}$	258	317
$Fe_{85.48}Ga_{14.5}B_{0.02}$	247	253
$Fe_{81.22}Ga_{18.7}B_{0.08}$	350	383
$Fe_{84.59}Ga_{15.4}N_{0.01}$	270	266
$Fe_{80.49}Ga_{19.5}N_{0.01}$	334	370

[a]Data published in Ref. 7.

Рисунок 1.17 – Магнітострикція сплавів Fe-Ga-C, Fe-Ga-B та Fe-Ga-N залежно від складу зразків та способу їх отримання [99]

1.3 Висновки за літературним оглядом. Формулювання науково-технічного завдання

Серед матеріалів з високими феромагнітними властивостями в окрему групу за функціональним призначенням виділяють магнітострикційні

матеріали, до яких відносяться матеріали на базі системи Fe-Ga. На початку 2000 років, у США були розроблені феромагнітні сплави на основі подвійної системи Fe-Ga - ґалфеноли, які мають високу магнітострикцію насичення серед сплавів на основі заліза (200… 400 ppm, де 1 ppm=10^{-6}) в монокристалах. Вони стали альтернативою залізовмісним сплавам з високим вмістом рідкісноземельних металів. Найкращі функціональні властивості в ґалфенолах досягаються при вмісті Ga близько 17…19 або 27…29 ат. %. У міру збільшення вмісту Ga у Fe–Ga-сплавах їхня структура стає більшою складною, і при термічних впливах має місце цілий каскад фазових перетворень.

Магнітні та механічні властивості ґалфенолів визначаються умовами їх отримання. Крім того, їхні характеристики можуть бути покращені за рахунок легування деякими перехідними елементами та рідкоземельними металами. Елемент Al є найбільш близьким до Ga по властивостям, що робить його використання найбільш привабливим з точки зору, як економічної ефективності так і очікуваних позитивних результатів.

Брак матеріалознавчих відомостей систем, що складають концентраційний трикутник потрійної діаграми стану Fe-Ga-Al ускладнює дослідження цих матеріалів. Система Fe-Ga відрізняється складним характером взаємодії компонентів; області концентрацій, розташовані за еквіатомним складом дотепер є слабо вивченими. Дослідження матеріалів Al-Ga обмежуються температурами, близькими до кімнатних, в рамках розробок технологій генерації водню, де Ga виступає прискорювачем процесу окиснення Al. Поза увагою дослідників залишаються процеси структуроутворення в високотемпературній області. Вивчення потрійної системи Fe-Al-Ga обмежено окремими роботами, де вивчалися фазові перетворення в залізному куті концентраційного трикутника при 600 °С, та матеріалів (90…30) % ат. Fe при постійному співвідношенні двох інших компонентів ($Ga_{0,75}Al_{0,25}$) в політермічному переризу до температури 800 °С.

У виробництві ґалфеноли отримують головним чином методом лиття. Умови кристалізації ґалфенолів такі, що залежно від умов термообробки

кількість і склад фаз в структурі матеріалів може суттєво відрізнятися від рівноважних. Відомо, що магнітострикція сплавів Fe-Ga майже параболічно зростає при збільшенні концентрації Ga до 17% ат., незалежно від попередньої термічної обробки, але при подальшому збільшенні Ga в сплаві, магнітні характеристики стрімко падають. Це пов'язується з фазовими переходами від неупорядкованих до упорядкованих фаз, які володіють іншими магнітними властивостями.

В останні роки з'являються науково-технічні пропозиції щодо використання магнітострікційних порошків та композиційних матеріалів, що містять ґалфеноли. Передбачається, що технологічні та функціональні порошків та композитів дозволять розширити область застосування галфенолів, зокрема використовувати їх для тривимірного друку, та як наповнювачі композиційцних матерівалів різного функціонального призначення.

Одним з ефективних методів зміцнення сплавів на основі заліза, є додавання в матеріал металоподібних тугоплавких сполук, зокрема карбідів, боридів та нітридів титану, що мають високу твердість, модуль пружності та корозійну стійкість в поєднанні з відносно низькими значеннями електроопору. Такий комплекс властивостей обумовлює перспективність використання цих сполук як легуючих домішок для покращення характеристик ґалфенолів. Наразі в літературі відсутні будь які відомості щодо легування матеріалів системи Fe-Ga карбідами, боридами або нітридами титану. Є окремі публікації, що містять результати позитивного впливу на магнітострикційні та механічні характеристики монокристальних ґалфенолів складу Fe-(16…23)% ат.Ga при додаванні в матеріал до 1% ат. C, B, або N.

Оскількі області використання галфенолів поширюються на умови, в яких можуть діяти агресивні середовища (висока вологість, морська вода, тощо), необхідним етапом їх розробок є визначення їх корозійної стійкості та впливу легуючих компонентів на цей показник.

За результатами аналізу літературних джерел по дослідженню структури і властивостей ґалфенолів, можна зробити висновок, щодо актуальності розробок

нових магнітострікційних матеріалів на базі систем Fe-Ga та Fe-Ga-Al, та використання для їх отримання методів порошкової металургії.

Отже, метою роботи є створення нових порошкових матеріалів на базі системи Fe-Ga з оптимальним комплексом магнітних, механічних та антикорозійних характеристик.

Для вирішення поставленого завдання в роботі необхідно було виконати наступні завдання:

- визначити умови отримання порошкових матеріалів подвійних систем Fe-Ga і Al Ga та дослідити характер взаємодії між компонентами в потрійній системі Fe-Al-Ga в областях, збагачених алюмінієм та залізом;

- вивчити особливості термічного синтезу карбідів, боридів та нітридів титану в порошкових залізовмісних матеріалах, легованих галієм, в широкому інтервалі змін концентрацій та температур; визначити вплив цих сполук на опір корозії матеріалів системи Fe-Ga;

- дослідити вплив добавок алюмінію і карбідів, боридів та нітридів титану в порошкові матеріали системи Fe-Ga на їхні механічні характеристики в умовах стискання та вигину;

-провести науково-дослідну перевірку магнітних властивостей порошкових матеріалів на базі системи Fe-Ga та визначити вплив легуючих компонентів їхні магнітострикційні характеристики.

РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Характеристики вихідних порошків

Як вихідні використовували порошки заліза (ПЖР-2.200.28, ГОСТ 9849-86, 99,95 % мас.Fe) та титану (ПТХ-8) (відсів на <100 мкм),. алюмінію (ПА-4, ГОСТ 6058-73) (у стані поставки). Гідрид титану TiH_2 (ТУ48-10-78-83), карбід бору(ТУ 036462-74) (Запоріжжський абразивний комбінат), карбід титану (ТУ 6-09-492-75), нітрид титану (ТУ 6-02-991-75) та борид титану (ТУ 6-09-112-75) подрібнювались у вібраційному млині (Додаток В), до фракції <100 мкм. Галій використовували у вигляді зливків (марка Гл-1, ГОСТ 12797; 99,99Ga), графіт (ГК-1, ГОСТ 17022-8).

2.2. Умови отримання зразків для досліджень матеріалів систем Fe-Ga, Al-Ga та Fe-Al-Ga

2.2.1 Отримання лігатурного сплаву Fe-55 % мас.Ga

Технологічна схема отримання сплаву представлена на рис. 2.1. Для досліджень подвійної системи Fe-Ga наважку твердого ґалію поміщали в контейнер з графіту марки МПГ-7. В отриманий розплав засипали порошок заліза, попередньо відсіяний через сито з розмірами чарунок 0,100 мм. Масове співвідношення заліза і ґалію було розраховане таким чином, щоб отримати склад суміші, близький до еквіатомного, і становило 45 : 55. Необхідно відзначити, що досягти повністю рівномірного розподілу компонентів не вдається завдяки диспергуванню розплаву ґалію та формуванню оксидної плівки, що миттєво виникає на його поверхні і перешкоджає змочуванню розплавом частинок заліза. З метою видалення залишкових забруднень і вологи підготовлену суміш поміщали у контейнер з графітовою перфорованою кришкою, і витримували у вакуумній шафі при залишковому тиску 10^{-1} Па при температурі 200 °С протягом 2-х годин. Потім контейнер нагрівали у вакуумній індукційній печі до 1200 °С з середньою швидкістю 7,5 град/хв при

залишковому тиску 10^{-1} Па. По досягненню температури витримки у робочу камеру печі напускали аргон вищого ґатунку під тиском 0,2 МПа і підтримували ці умови термообробки до 2-х годин. Режим сплавлення компонентів було вибрано за даними діаграми стану системи Fe-Ga, згідно якої розплав еквіатомного складу кристалізується при температурах нижчих 1037 °С (див. рис. 1) і враховуючи необхідний ступень перегріву і час для гомогенізації розплаву. Охолодження контейнера до кімнатних температур здійснювали разом з піччю.

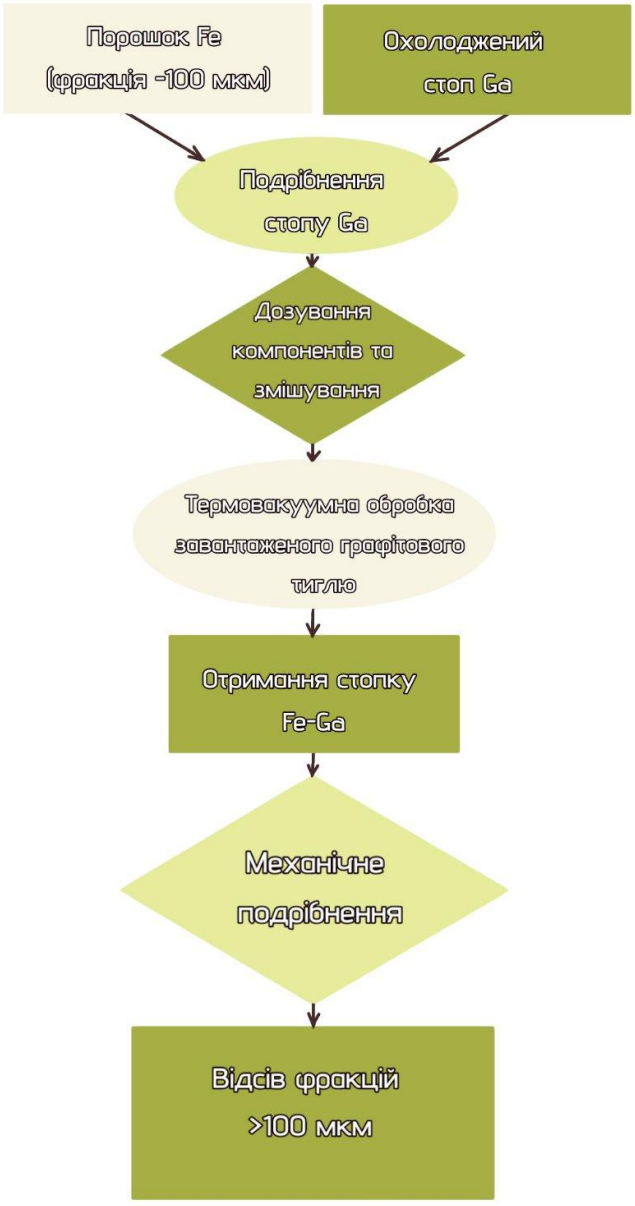


Рисунок 2.1- Схема отримання зразків сплаву Fe-55 % мас.Ga

Для металографічного аналізу зливків виготовляли стандартні шліфи, які вивчали методами оптичної та растрової електронної мікроскопії. Для визначення мікроструктури зливку використовували травлення поверхні шліфів реактивом складу: $FeCl_2$ – 25 г, HCl (розчин, 50 мл на 120 мл води). Мікродюрометричні вимірювання виконували мікротвердоміром ПМТ-3 при навантаженні 0,49 Н.

2.2.2 Отримання матеріалів системи Al-Ga

Сплави Al-Ga із вмістом галію 10, 30, 50, 70 та 90 % мас. Спочатку використовували технологічну схему, в якій зважений порошок Al та роздроблені зливки Ga змішували вручну, без використання інших речовин. Як і у випадку виготовлення суміші Fe-Ga, рівномірно змішати компоненти в суміші не виявилося можливим, через те, що частинки порошку Al скупчуються в окремі грудки на поверхні розплаву Ga. Із збільшенням частки Al у суміші рівномірну суміш отримувати стає ще складніше, очевидно через наявність оксидних шарів на поверхні частинок, які вірогідно погано змочуються розплавом Ga (рис.2.1).

(а) (б)

Рисунок 2.1- Зовнішній вигляд сумішей порошку Al з подрібненим злитком Ga з масовою часткою Al 90 (а) та 50 % (б).

Тому, в подальшому, для отримання рівномірної структури в матеріалах, використовувати методику просочення галієм брикетованого порошку Al. Для цього брикет Al, з наважкою Ga зверху, розміщували в багатопозиційному графітовому тиглі (марки МПГ-7) в герметичній камері індукційної печі, котру спочатку вакуумували, а потім заповнювали очищеним аргоном. Нагрів зразків до основної температури спікання, яка становила 1000 °С проходив зі швидкістю 50 град/хв. Ізотермічна витримка при основній температурі спікання складала 3 год, після чого зразки охолоджувались до кімнатних температур разом з піччю. Технологічна схема отримання зразків представлена на рис.2.2.

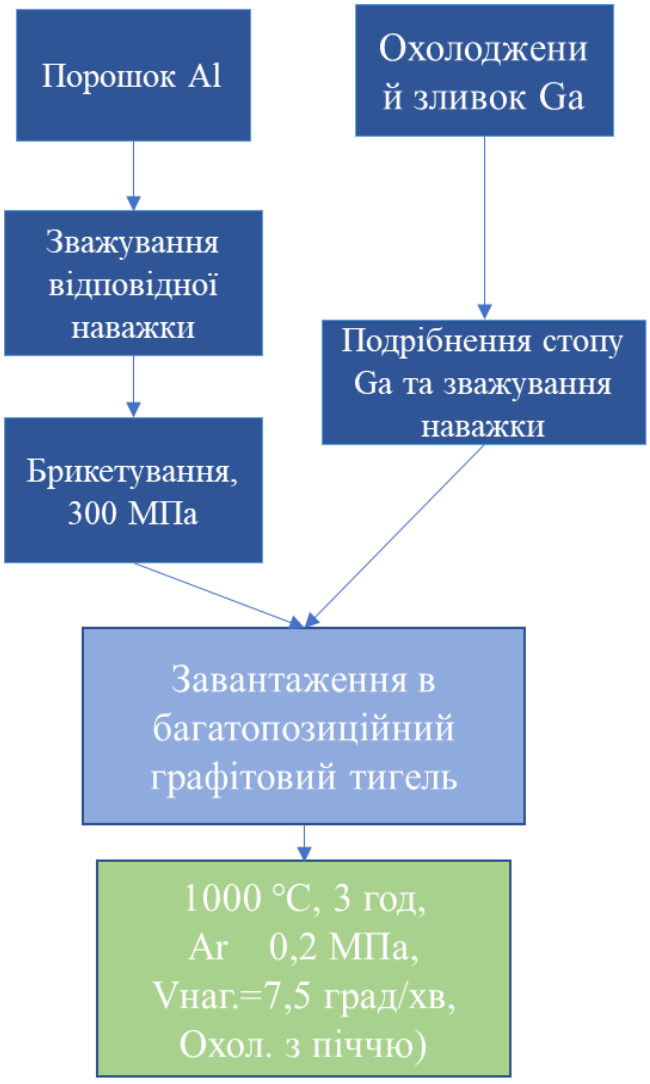


Рисунок 2.2 – Технологічна схема отримання зразків матеріалів системи Al-Ga

Отримані сплави деформували у пластини товщиною 1,5-2 мм, які піддавали, в свою чергу, додатковому релаксаційному відпалу при температурі 200 °С протягом 2 год в тих же умовах.

2.2.3 Отримання матеріалів системи Fe-Ga-Al

Як вихідні компоненти використовували порошки заліза і алюмінію, галій у суміш вводили у складі лігатури Fe-45 % мас. Ga (Fe-50 % ат. Ga), умови отримання якої наведено в п.2.3.1. Технологічна схема отримання зразків матеріалів системи Fe-Ga-Al представлена на рис.2.3.

Рисунок 2.3- Технологічна схема отримання зразків матеріалів Fe-Ga-Al

Перед змішуванням з порошками металів лігатуру подрібнювали та відсівали до фракцій ≤ 100 мкм.

Для досліджень алюмінієвого кута концентраційного трикутника потрійної діаграми Fe-Al-Ga, готували 3 партії сумішей складу: 90, 70 та 50 % мас. Al - лігатурний сплав. Попередньо компоненти шихти піддавали сушці у форвакуумі (10^{-1} МПа) за температури 200 °С протягом 2-х год. Готові суміші формувалися в брикети діаметром та висотою 20 мм під тиском 400 МПа. Суміші мали гарну пресуємість, після випресовки тримали форму і не мали видимих тріщин. Пресовки розміщували в графитовому багатопозиційному тиглі (графіт МПГ-7) в камері індукційної печи. З метою дегазації проводили 5-ти циклічне розрядження до вакууму 10^{-1} МПа з наступним заповненням камери Ar (99,993 % мас. Ar). На початок нагріву зразків тиск Ar в камері становив 0,2 МПа. Швидкість нагрівання зразків до температури ізотермічної витримки становила в середньому 40 град/хв, після ізотермічної витримки проводилося охолодження до кімнатних температур разом з піччю.

Зразки для досліджень залізного кута діаграми Fe-Al-Ga отримували змішуванням порошків Al та Fe з попередньо подрібненою лігатурою вручну у відповідних пропорціях, з додаванням як пластифікатору малої кількості BN (≤ 2 % об.). Було виготовлено 7 партій різного складу сумішей, які мали або тільки два компонента, а саме Fe-17,5% мас.Al та Fe-21,4% мас.Ga, або усі три компонента з поступовим заміщенням Al на Ga (рис. 2.4).

Готові суміші формувалися в брикети діаметром 20 мм під тиском 700 МПа, до досягнення висоти пресовок 10 мм. Суміші мали гарну пресуємість, після випресовки з прес-форми зразки тримали форму і не мали видимих тріщин. В дослідах використовували також пресовки, сформовані тільки з порошку Fe без легуючих компонентів. Пресовки розміщували в камері індукційної печі в графітовому багатопозиційному тиглі (графіт марки МПГ-7), які потім засипали повністю очищеним SiO_2. Основна температура спікання становила 1150±5 °С, при якій зразки витримували протягом 1 год. Попередньо з метою дегазації проводили 5-ти циклічне розрядження камери до вакууму

10^{-1} МПа з наступним заповненням Ar (99,993 % мас. Ar). На початок нагріву зразків тиск Ar в камері становив 0,2 МПа. Швидкість нагрівання зразків до основної температури спікання в середньому становила 30-40 град/хв, після ізотермічної витримки проводилося охолодження до кімнатних температур разом з піччю.

Спечені зразки мали візуальні ознаки збільшення об'єму в різній мірі, з поступовим зменшенням цього ефекту при зростанні кількості Ga у складі матеріалу (рис.2.5).

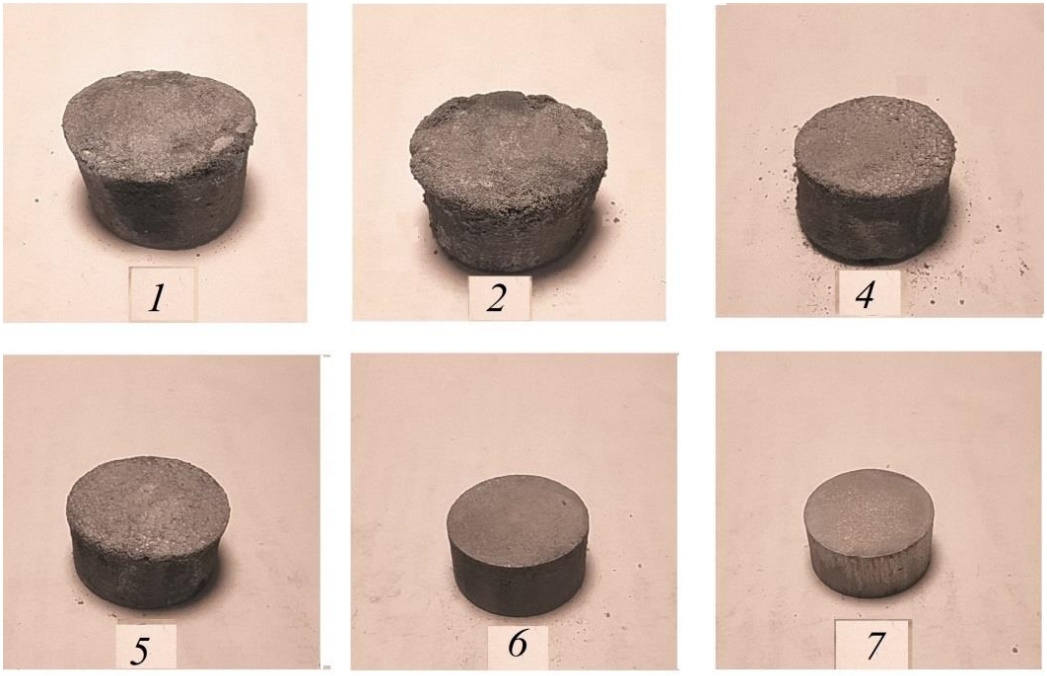


Рисунок 2.5 - Зовнішній вигляд спечених зразків в залежності від їхнього складу (% мас.): 1- Fe-17,5Al; 2-Fe-15,7Al-2,1Ga; 3-Fe-12,2Al-6,4Ga; 4-Fe-8,7Al-10,7Ga; 5-Fe-5,3Al-15Ga; 6-Fe-1,7Al-19,3Ga; 7-Fe-21,5Ga

Необхідно відмітити, що під час довгострокового зберігання в закритій поліетиленовій тарі, без застосування будь яких засобів консервації, отримані зразки потрійного складу залишаються структурно стабільними, а на їх поверхні не виявляється корозії. На відміну від них, зразки чистого заліза мали ознаки корозії на своїй поверхні вже після другого тижня зберігання в

аналогічних умовах. Це вказує на відносну стійкість потрійних сплавів до впливу навколишнього середовища за нормальних умов.

2.3 Отримання зразків для досліджень термічного синтезу карбідів і боридів в матеріалах систем Fe-Ti-C(B_4C), Fe-Ga(Ni)-Ti-C(B_4C)

2.3.1 Виготовлення модельного сплаву для визначення оптимальних умов синтезу карбідів і боридів

Для досліджень умов синтезу, виготовляли модельний сплав складу(% мас.): 20Fe-64Ti-B_4C. Порошки заліза, титану та карбіду бору у відповідній пропорції змішували в агрегаті типу «п'яна бочка» протягом 1,5 год в середовищі розчину машинної олії та бензину з додаванням сталевих куль. З отриманої суміші після повного її висушування на повітрі, формувались брикети під тиском 700 МПа.

Результати спікання зразків показали, що в досліджуваному інтервалі температур модельний матеріал зазнає відчутного об'ємного нерівномірного розширення і має візуальні ознаки проходження ВС-процесу в режимі пошарового горіння [135] (рис.2.5.).

Рисунок 2.4 - Зовнішній вигляд брикетів з модельного сплаву до спікання (ліворуч) та після спікання при 1200°С (праворуч)

Термічний синтез здійснювали в температурному інтервалі 1000-1200 °С в печі електроопору, використовуючи контейнер із засипкою з інгредієнтами, які утворюють під час спікання склоподібний шар на поверхні, тим самим перешкоджаючи окисненню компонентів суміші всередині контейнеру.

2.3.2 Виготовлення зразків для досліджень систем Fe-Ni-Ti-C та Fe-Ni-Ti-B_4C

В дослідженням фазоутворення в (Fe-Ni)-(Ti-C) та (Fe-Ni)-(Ti-B_4C) замість порошку титану в складі реакційної складової шихти, використовували гідрид титану (з середнім розміром частинок 100 мкм). Це мало забезпечити активацію дифузійних процесів при спіканні та додатково очистити міжфазні границі за рахунок атомарного водню, що виділяється при розпаді гідриду титану. Технологічна схема отримання зразків представлена на рис.2.5.

Було підготовлено 2 серії зразків із різним співвідношенням компонентів - для досліджень обох систем, по 5 вихідних складів в кожній серії. При цьому вміст гідриду титану та вуглецю у обох серіях був постійним (64 та 16% (мас. відповідно), варіювали лише вміст Fe та Ni в межах 5-20 % мас. кожного компоненту.

Концентрацію металевих компонентів підбирали виходячи з діаграми стану системи Fe-Ti, відповідно до якої в області концентрацій титану близько 53-77% (ат.) існує евтектика з температурою плавлення 1085 °С. Подібний підхід забезпечує синтез карбідів титану в присутності рідкої фази при температурі, значно нижчій температурі утворення карбіду титану (2000 °С) та диборіду титану.

Для оцінки впливу нікелю на структуру, фазовий склад та властивості синтезованого сплаву в обох серіях експериментів як базовий матеріал розглядався сплав, отриманий з вихідної шихти без нікелю. Порошки змішували в барабанному змішувачі, а потім холодним пресуванням під тиском

700 МПа отримували заготовки, які піддавали вакуумному спіканню при 1200 °С протягом 60 хв.

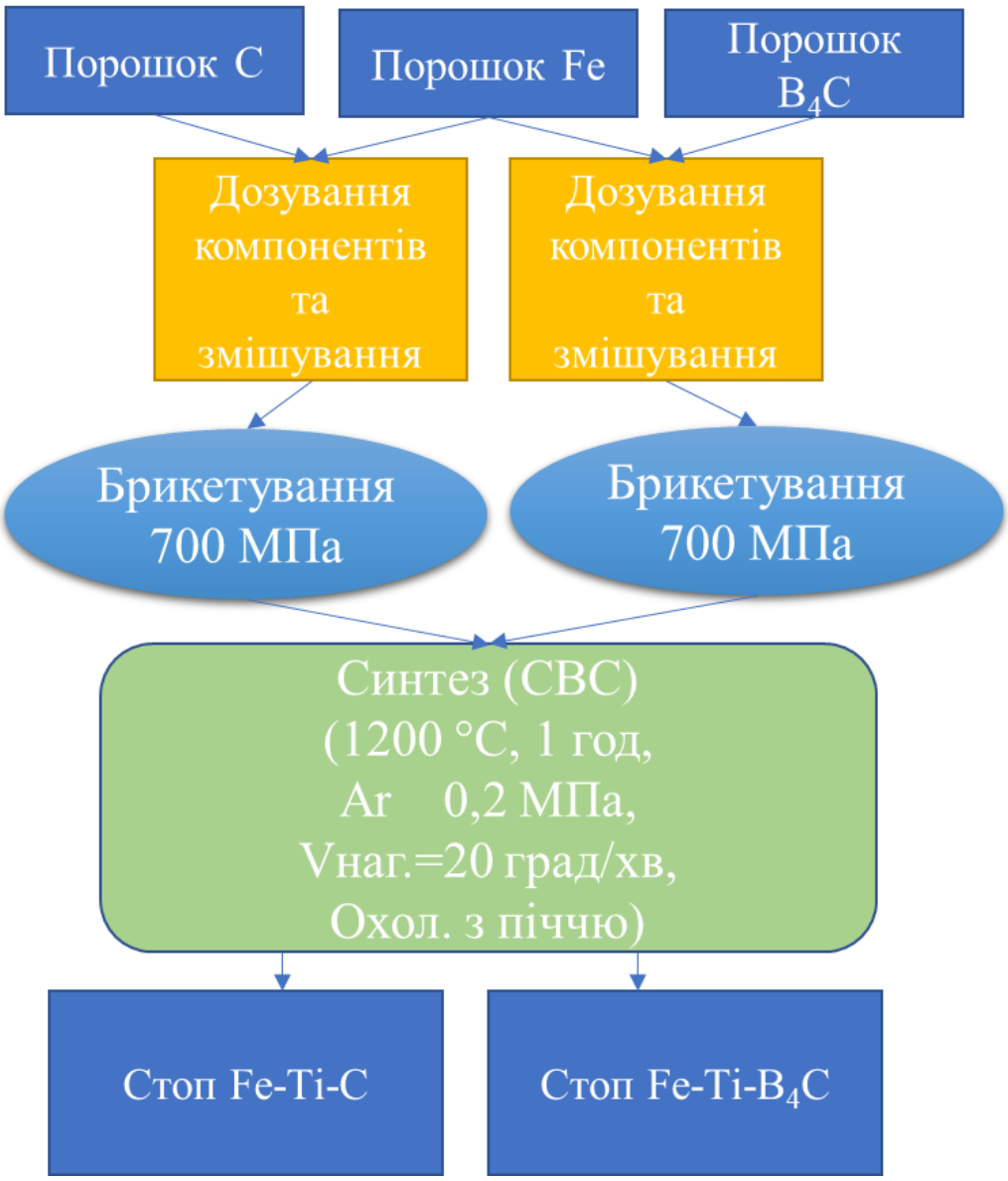


Рисунок 2.5 – Технологічна схема отримання зразків з шихти складів Fe-Ni-Ti-C та Fe-Ni-Ti-B_4C

В результаті термічного синтезу були отримані зразки, з ознаками переплаву, що мали структуру спіненої губки, але при цьому були достатньо міцними (рис. 2. 6, а). Значне місце поверхні зламу займають великі округлі пори, що сформувалися головним чином як усадкові раковини при перекристалізації після спікання в умовах рідкої фази (рис.2.5, б).

(а) (б)

Рисунок 2.6- Типовий вигляд зразків до і після спікання (а) та поверхня зламу синтезованого матеріалу системи (Fe-Ni)-(Ti-C) (б).

2.3.3 Виготовлення зразків для досліджень систем Fe-Ga-Ti-C та Fe-Ga-Ti-B_4C

Зливки Fe-Ga еквіатомного складу використовували як лігатуру при виготовленні сумішей для досліджень синтезу карбідів і боридів в системах (Fe-Ga)-(Ti-C) та (Fe-Ga)-(Ti-B_4C). Сплав доводили до порошкового стану подрібнюванням та відсівом Отриманий у такий спосіб лігатурний порошок фракцій <100 мкм, змішували вручну з усіма іншими компонентами.

Перед змішуванням порошків основних компонентів з подрібненою лігатурою, їх піддавали термообробці з метою дегідратації та рафінування, а саме: Ti осушували при 200 °С у вакуумі протягом 2 год, графіт прокалювали на повітрі при 800 °С протягом 3 год, карбід бору піддавали сушці у форвакуумі (10^{-1} МПа) за температури 200 °С протягом 2-х год.

Спресовані з сумішей зразки загружали в графітовий контейнер, використовуючи «подушку» з пропеченого SO_2 для запобігання безпосереднього контакту їх з матеріалом контейнеру. Робочу камеру зі зразками попередньо піддавали дегазації шляхом 5-ти циклічного розрядження до вакууму 10^{-1} МПа, з наступним заповненням Ar (99,993 % мас. Ar) під тиском 0,2 МПа. Основна температура спікання становила 1250±5 °С, при якій

зразки витримували протягом 1 год. Швидкість нагрівання до основної температури спікання становила 30-40 град/хв. Після ізотермічної витримки проводилося охолодження до кімнатних температур разом з піччю.

Після спікання зразки мали ознаки часткового переплаву, хоча в основному зберегли форму пресовок. Зразки з максимальним вмістом Fe, або залізовмісної лігатури, зовні виглядали щільними та не мали явних дефектів на своїй поверхні (рис. 2.7). Зі збільшенням долі карбідних та боридних фаз, синтезованих під час спікання, форма зразків порушується (рис.2.7, в, г), на боковій поверхні утворюються радіальні наскрізні тріщини, типові для матеріалів, отриманих в результаті ВСС-процесу (саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу) в режимі пошарового горіння.

(а)

(б)

(в)

(г)

Рисунок. 2.7 – Загальний вигляд зразків до (а) і після спікання з матеріалів, синтезованих з сумішей складу (% мас.): 30(Ti-C)-Fe (б) , 50(Ti-B_4C)-(Fe-Ga) (в) та 70(Ti-B_4C)-Fe (г).

2.4 Виготовлення зразків Fe-Ga, легованих дисперсними частинками високомодульних сполук TiC, TiB_2 та TiN

Зразки отримували за технологічною схемою, що включала отримання сумішей відповідного складу з порошків заліза, лігатури та дисперсних частинок карбідів, або боридів чи нитрідів титану. Основна температура спікання складала 1200 ºС в середовищі в чистому Ar, протягом 1 год. Швидкість нагріву складала 40 град/хв,, охолодження здійснювали разом з піччю . Технологічна схема отримання зразків представлена на рис. 2.8.

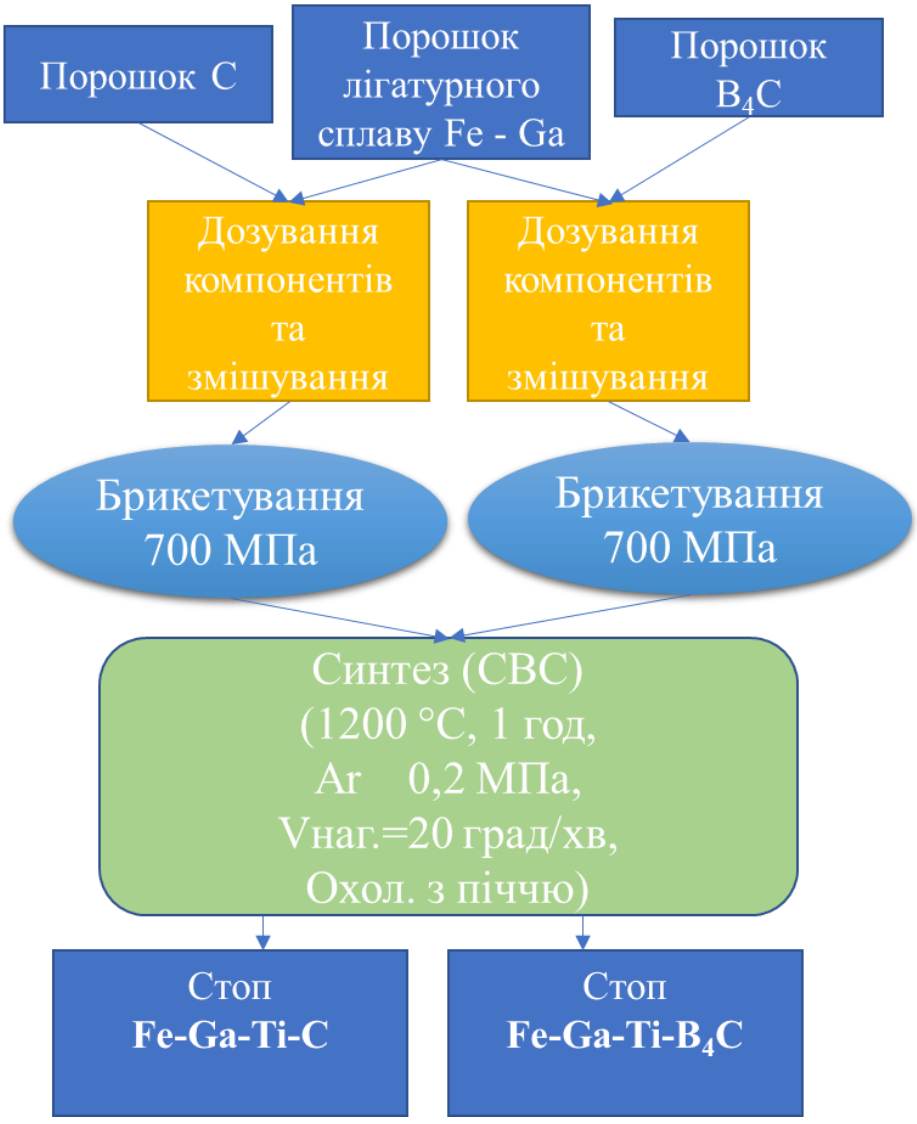


Рисунок 2.8 - Технологічна схема отримання зразків для механічних та магнітних випробувань

2.5 Мікроструктурні методи дослідження зразків та диференційний термічний аналіз

Фазовий склад синтезованих сплавів визначали методами рентгенофазового (РФА) та локального мікрорентгеноспектрального (РСМА) аналізів. Діфрактограми знімали на спектрометрі ДРОН-3М в поточковому режимі за методом порошку (U = 35 кВ, I = 35 мА) в CuKα, FeKα та $CoK\alpha_1$ випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту. Зйомку проводили в кутовому інтервалі 2θ = 20-90º з кроком сканування 0,05º та часом експозиції в точці 2 с. Для обробки дифрактограм та ідентифікації хімічних сполук залучали програму аналізу рентгенівських спектрів MATCH! v.1.9. з вбудованою базою даних AMSCD.

РСМА виконували за допомогою мікроскопу JEOL моделі JSM-6490 та рентгенівського мікрозонду MS-46 фірми «CAMECA» (Франція). Кількісний аналіз проводили засобами програми ZOND, яка обчислювала поправки на поглинання, флюоресценцію та атомний номер. Сумарна похибка розрахунку концентрацій металевих компонентів не перевищувала 0,2% мас. Для встановлення характеру розподілу компонентів в структурі зразків аналізували 7-10 «точок» в кожній з фаз на різних площинах шліфа. При варіації концентрації компонентів кількість точок збільшували для визначення діапазону коливань.

Для металографічного аналізу структури зразків виготовляли шліфи стандартним способом, які вивчали методами оптичної та растрової електронної мікроскопії.

Для визначення структурних складових в матеріалах системи Fe-Al-Ga використовували травлення поверхні шліфів реактивами HF-HCl-HNO_3-H_2O та $FeCl_2$–HCl -C_2H_5OH, які зазвичай використовуються для виявлення структур алюмовмісних та залізовмісних сплавів відповідно. Розміри зерен та пор у зразках визначали методом випадкових січних (ГОСТ 21073.3-75) за допомогою програми аналізатора зображень «АМИС». Усереднені результати

вимірювань прогрпма надає у вигляді кумулятивного та селективного розподілів середніх та максимальних діаметрів Фере.

Додаткові прицезійні дослідження поверхневих і приповерхневих шарів зразків проводили методом сканувальної електронної мікроскопії на Оже-мікрозондовому мікроскопі з польовою емісією JAMP 9500F (JEOL, Японія), обладнаному енергодисперсійним рентгенівським спектрометром INCA PentaFETx3 (“Oxford Instruments”, Великобританія) і мікрофокусною рентгенівською трубкою з капілярною оптикою (“Institute for Scientific Instruments”, Німеччина).

Діференційно-термічний аналіз (ДТА) та термогравіметричний аналіз (ТГА) зразків проводили при швидкості нагрівання 20 та 40 °С/хв, в температурному інтервалі 20-1250 ^{o}C в потоці чистого аргону. В аналізі використовували тиглі з Al_2O_3.

Термічний та гравіметрічний аналіз матеріалів подвійного та потрійного складу систем Ti-Fe та Ti-Fe-Ga проводили на зразках, які отримували з сумішей вихідних порошків Ti і Fe та порощку Ti, змішаного з подрібненим лігатурним сплавом Fe-Ga еквіатомного складу (44,9 % мас.Fe-Ga). Масове співвідношення компонентів Ti:Fe та Ti:(44,9Fe-Ga) в сумішах складало 43:57, що відповідає атомарному складу 46Ti-54Fe та 49Ti-24Fe-27Ga відповідно.

2.6 Методики випробувань властивостей зразків

2.6.1 Корозійні випробування

Для встановлення впливу легуючих елементів на корозійну стійкість матеріалів на основі системи Fe-Ga проведено 2 серії випробувань в нейтральному водяному розчині 3-х % NaCl (PH≈7). Перша серія дослідів включала корозійні випробування зразків, отриманих термічним синтезом in-situ під час спікання сумішей порошків за технологічною схемою, наведеною в п. 2.2.6). Випробування тривали протягом 121 та 163 год. Зразки періодично

занурювали у розчини на 30 хв, з наступним виносом та витримкою на повітрі протягом 15 хв. Вважається, що такий режим перешкоджає розвитку застійних явищ на межі поверхні зразків із розчином, які гальмують процеси окиснення. Температура розчину складала 40±5 ^{o}C, повітря - 38±5 ^{o}C. В другій серії дослідів брали участь зразки, отримані за технологічною схемою, описаною в п.2.2.7.

Після випробувань зразки обох серій проходили візуальний огляд для визначення характеру корозії, а потім їх висушували і зважували. Після зважування зразки піддавали механічній чистці для зчищення залишків продуктів корозії на їх поверхні, з подальшою ультразвуковою обробкою у розчині етилового спирту протягом 3-5 хв, та висушуванням у вакуумній сушильній шафі протягом 30 хв.

Кількісну оцінку втрат маси матеріалу під час корозії, розраховували використовуючи від'ємний показник корозії K^-, який дорівнює витратам металевих компонентів сплаву на утворення продукту корозії, за формулою [153]: $K^- = (M_0 - M_1)/(S*\tau)$, г/м^2·год, де: M_0 та M_1 – маса зразка до корозійних випробувань та з їх закінченням, після зчищення продуктів корозії з поверхні матеріалу, г; S – площа поверхні зразка, (м^2); τ- час виробувань, год.

Параметр K^- є базовою величиною, що безпосередньо використовується в розрахунках глибинного показника корозії, П, який характеризує зменшення товщини матеріалу внаслідок корозії і виражається в лінійних одиницях, віднесених до одиниці часу: $П = K^- \cdot 8{,}760 / d$ мм/рік, де: d- густина сплаву, г/см^3; 8,76 – коефіцієнт, (приведення до однакових розмірних величин К і d).

Оцінка показників корозії проводилася по ГОСТ (ДСТУ) 13819-68 (дійсний). з урахуванням змін реакційної площі корозії пористих зразків. Для цього використовували параметр $S_{(approx)}$, який відрізнявся від геометрично визначеної S (уявної площі), і визначався за результатами кількісної металографії шліфів, використовуючи дані розподілу пор за розмірами (діаметр Фере, програма АМИС), згруповані в 3 основні фракції.

Після випробувань зразки мали нашарування на своїй поверхні різного виду продуктів корозії - від рихлого нерівномірного за кольором осаду у випадку значної кількості заліза в матеріалі (70% Fe), до щільного та світлого однорідного – на зразках, що мали у складі галій (рис.2.9).

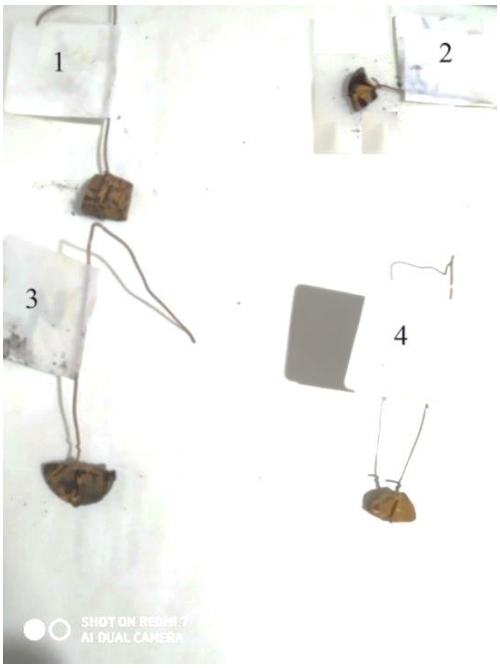


Рисунок 2.9 – Зовнішній вигляд після корозійних випробувань зразків складу (% мас.): 1- 70Fe-(Ti-B_4C); 2– 70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C);3 - 70Fe-(Ti-C); 4 - 70(Fe-Ga)-(Ti-C)

2.6.2 Механічні випробування

Зразки для механічних випробувань готували за технологічною схемою, наведеною в п.2.4.

Механічні випробування зразків проводили за методом на стиснення згідно діючого наразі в Україні стандарту ГОСТ 25.503-97 на зразках в кількості не менше ніж 5 для кожного складу. Результати випробувань обчислювали стандартними методами статистичної обробки для визначенням середнього значення з похибкою на рівні 5-10 %. Твердість отриманих матеріалів визначали за Бринелем (ДСТУ ISO 6506-1:2007), з використанням сферичного індентора діаметром 5 мм при навантаженні 612,9 Н протягом 20 с.

Мікротвердість структурних складових отриманих матеріалів вимірювали при використанні 4-гранної пірамідки Вікерса (ДСТУ ISO 6507-1-2018) на мікротвердомірі ПМТ-3 при навантаженні 0,49 Н (HV0,05).

2.6.3 Визначення електричного опору

Визначення питомого електроопору ρ засноване на вимірюванні падіння напруги по довжині зразка при проходженні через нього струму й порівнянні цього падіння напруги із падінням напруги на еталонному зразку при проходженні того ж струму: $R_{зр} = U_{зр} \cdot R_{ет}/U_{ет} = \rho \cdot l/S$, де $U_{ет}$, $U_{зр}$ – відповідно падіння напруги на еталонному опорі й зразку; $R_е$ – еталонний опір; l – довжина між контактами; S – перетин зразка. Падіння напруги вимірювалося за допомогою цифрового вольтметра Щ 302.

Щоб уникнути помилок, за рахунок виникнення термо-е.р.с. при нагріванні зразка струмом, вимірювання падіння напруги проводилося двічі – при пропусканні струму через зразок та еталонний опір у прямому й зворотному напрямках.

2.6.4 Магнітні випробування

Для досліджень магнітних властивостей досліджуваних матеріалів застосовано метод непрямої оцінки магнітострикції з використанням спеціально розробленого для цього устаткування для спостереження за динамікою процесів перемагнічування матеріалу.

На базі випробувального стенду були реалізовані різні схеми вимірювання магнітних характеристик матеріалів з фіксацією процесів перемагнічування матеріалу в змінному магнітному полі. Схема устаткування та умови дослідів докладно представлені в розділі 6.

РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМ Fe-Ga, Al-Ga та Fe-Al-Ga

Відомо, що використання порошків як вихідних матеріалів, прискорює фізико-хімічні процеси сплавоутворення, але застосування методів порошкової металургії при отриманні магнітострікційних матеріалів Fe-Ga поки не отримало значного розвитку. Дослідження в цій області не носять системного характеру, хоча представлені в літературі окремі результати вказують на значний потенціал цього напрямку.

Очевидно, що безпосереднє введення у вихідний шихтовий матеріал подрібненого галію, що має температуру плавлення близько 28 ^{o}C, пов'язано із значними технологічними складнощами. У такому випадку оптимальним було введення галію у складі сплавів подвійних систем Fe-Ga таAl-Ga або потрійної системи Al-Fe-Ga (лігатурних сплавов).

Використання лігатури з галієм потребує вивчення умов отримання зазначених матеріалів зі стабільною структурою в відносно широкому інтервалі температур, та технологічніми характеристиками, що дозволяють перетворювати їх в порошковий стан.

У зв'язку з цим, в роботі розглянуті умови отримання сплавів систем Fe-Ga, Al-Ga та Al-Fe-Ga з метою використання їх як лігатури та наповнювачі в композиційних матеріалах.

3.1 Дослідження умов отримання матеріалів системи Fe-Ga

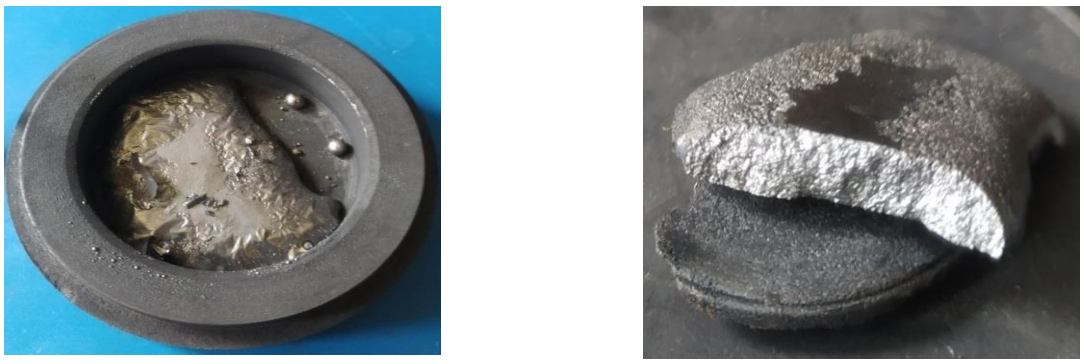
Інтерметаліди заліза з галієм (галіди) є доволі стабільними та тугоплавкими сполуками, що мають значний потенціал як легуючі добавки, лігатури, та функціональні матеріали різноманітного призначення.

Проведені досліди по вивченню процесів сплавоутворення в системі Fe-Ga з використанням порошкових технологій, в умовах відносно низьких температур та нетривалих ізотермічних витримок з метою використання

отриманого матеріалу як лігатуру для подальших досліджень. Методика виготовлення зразків наведена в п. 2.3.1 розділу 2.

Отримані зразки мали вигляд компактних щільних зливків, які руйнуються характерним крихким зламом (рис.3.1). На зовнішній стороні зливків виявлено тонку плівку, що має чорний колір і подібна до графіту (див. рис. 3.1, а - через відбиття світла від гладкої поверхні плівка виглядає світлою). Плівка не реагує з концентрованими азотною та сірчаною кислотами при кімнатній температурі (контакт протягом 10 годин) і тільки обробка гарячою сумішшю (60 °С) азотної кислоти з бертолетовою сіллю близько 4-х годин за методом Броді дозволила виділити характерні волокна мелітової кислоти (графітової кислоти).

Водночас з цим, в донній частині графітового контейнера в місці його безпосереднього контакту зі зливком є ознаки ерозії, що, ймовірно, пов'язано із розчиненням матеріалу тигля в розплаві в процесі сплавлення компонентів. Контрольне зважування зливка, ретельно зачищеного від плівки механічною обробкою та ультразвуком в середовищі етилового спирту, показало відсутність втрати ваги (в межах похибки аналітичних ваг) в процесі термообробки зразків.

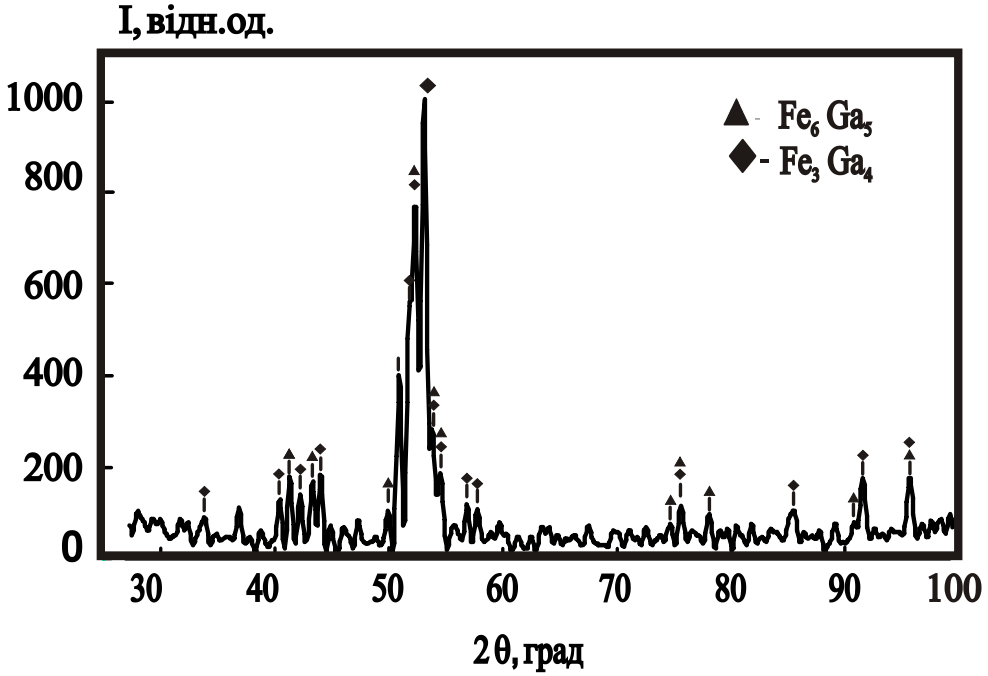


а *б*

Рисунок 3.1 - Зовнішній вигляд зливка з характерною плівкою на поверхні (а) та без неї (б)

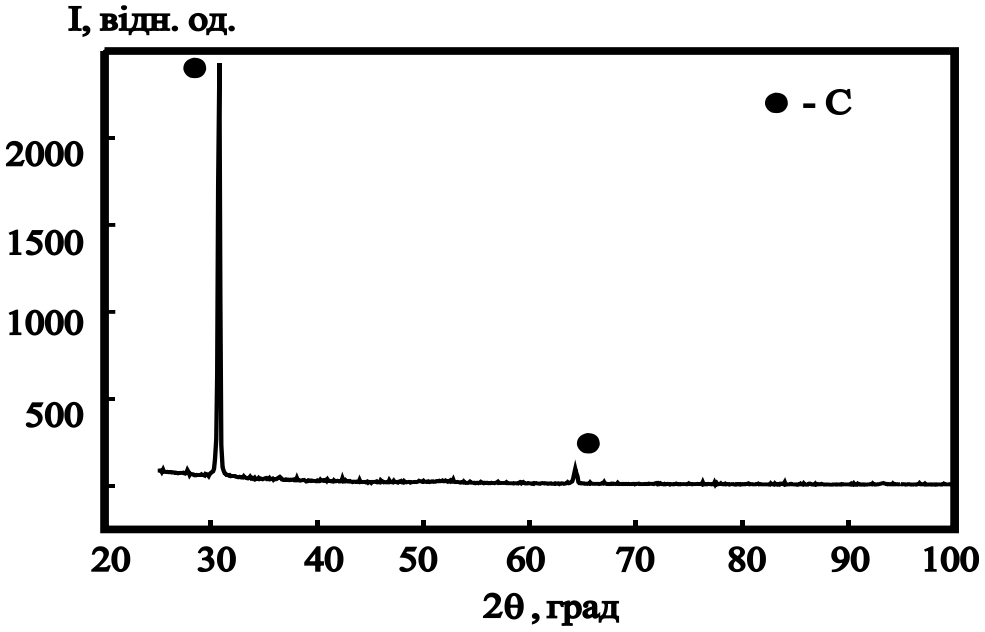
Рентгенофазовий аналіз отриманого зливка показав, що його структура складається з 2-х інтерметалідів, серед яких переважає Fe_3Ga_4, і в значно меншій кількості присутній Fe_6Ga_5 (рис. 3.2, а). Рентгенівський аналіз плівки,

відокремленої від поверхні зливків, не виявив інших, крім вуглецю, елементів чи сполук в її складі (в межах чутливості методу) (рис.3.2, б). Тож, можна зробити висновок, що розчинення вуглецю зі стінок тигля у розплаві відчутно не позначилося на фазовому складу отриманого сплаву. Формування вуглецевої плівки на поверхні сплаву після його кристалізації є є цікавим і неочікуваним явищем, враховуючі сильні карбідоутворюючі властивості Fe і утворення Fe_3C в системах, де є Fe і C. Відсутність ліній цементиту в спектрі отриманого сплаву, вказує на можливий вплив Ga на карбідоутворюючі властивості Fe. Основна частина поверхні руйнування має множинні фасетки, утворені через руйнування структурних складових з різним ступенем крихкості (рис.3.3, а), та ділянки інтеркристалічного зламу (рис. 3.3, б). В місцях виходу пор на поверхню спостерігаються кристалічні утворення, які, можливо, несуть у собі спадкові ознаки первісної форми частинок заліза (рис.3.3, в, г).



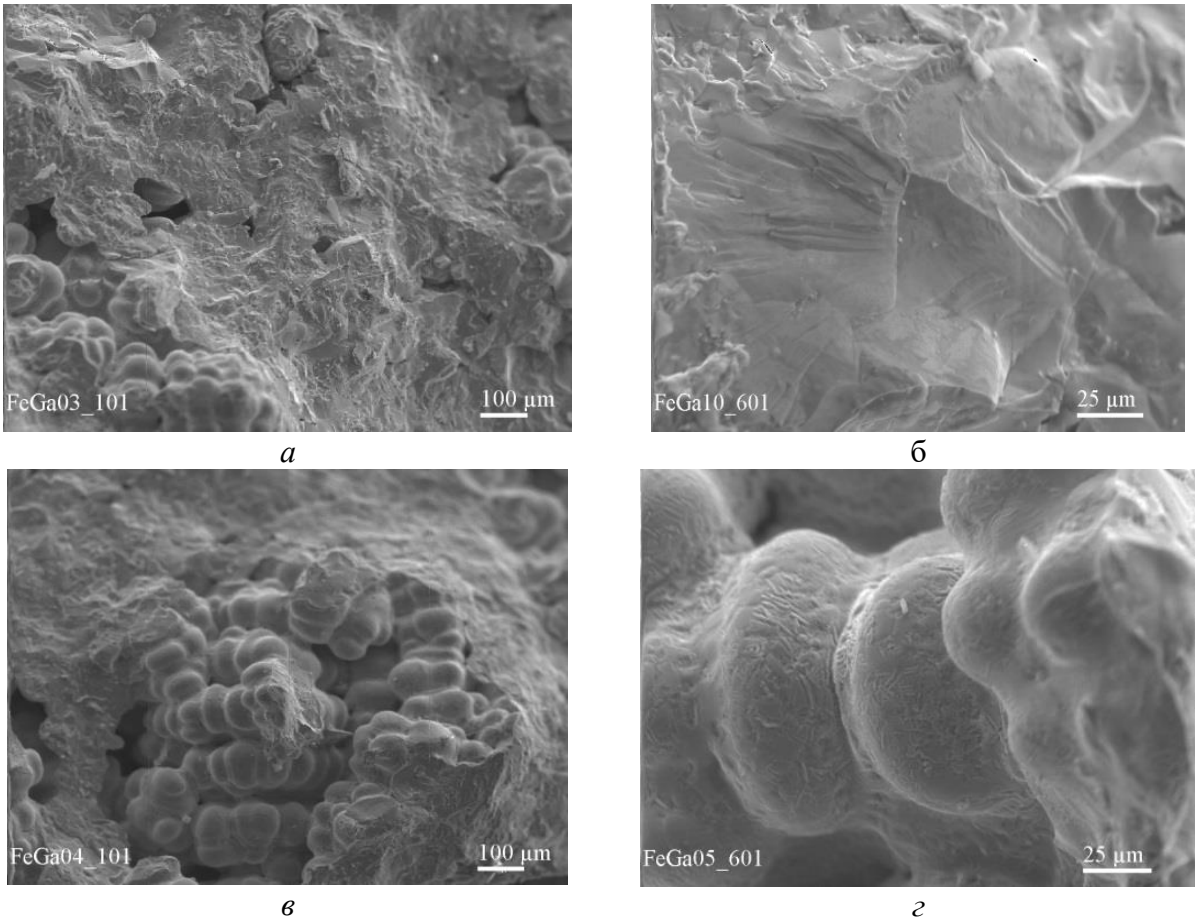
(а)

Рисунок 3.2 Діфрактограми зливка (а) та плівки, утвореної на його поверхні під час сплавлення компонентів (б)



(б)

Рисунок 3.2. -Продовження

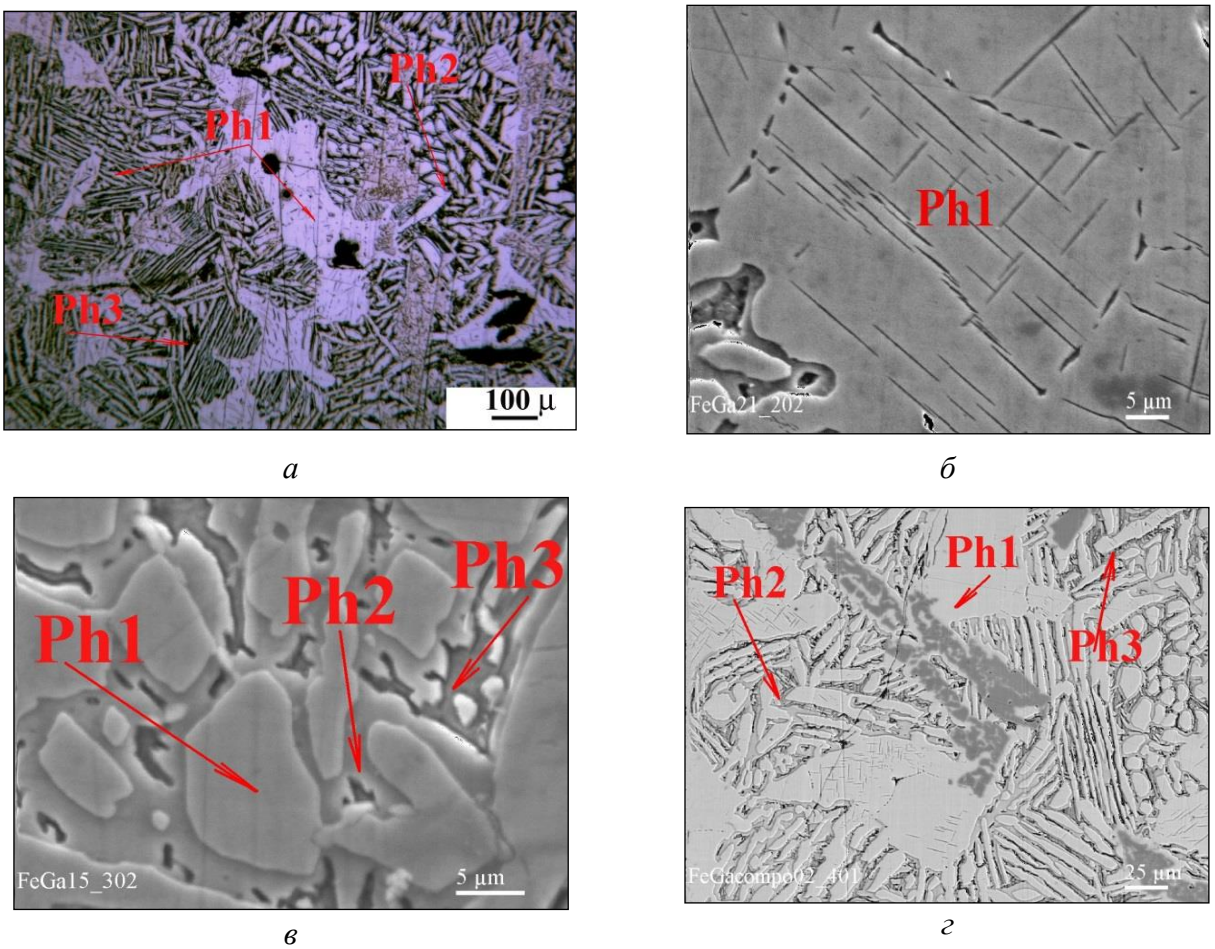


а б

в *г*

Рисунок 3.3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні зламу зливка: загальний рельєф руйнування (а), інтеркристалічний злам (б); кристалічні утворення на поверхні зламу (в, г)

Аналізуючи характер структуроутворення матеріалу в першу чергу необхідно керуватися рівноважними діаграмами, які дозволяють встановити зміни фазового складу, характер взаємодії між компонентами, області існування та склади рівноважних фаз. Так, у відповідності до діаграми стану системи Fe-Ga (див. рис1.1, розділ 1), рівноважні сплави із складом близьким до еквіатомного повинні мати 2-хфазну структуру, що складається з кристалів Fe_3Ga_4 та Fe_6Ga_5 . Металографічний аналіз шліфів показав, що основний об'єм зливка займає зона Ph1, що уявляє собою крупні протяжні, або дрібні голкоподібні кристали, які окантовані на поверхні прошарком дифузійної зони іншого складу (зона Ph2, див.рис. 3.4, а).



а *б* *в* *г*

Рисунок 3.4 - Мікроструктура сплаву з позначенням фаз, склад яких описаний в тексті: (а, в) - оптична мікроскопія; (б, г) – РЕМ, режим вторинних та зворотних електронів, відповідно

Крупні виділення фази Ph1 мають полізеренну структуру з множинними субмікроскопічними пластинчатими утвореннями в об'ємі, склад яких визначити не вдається через їхні малі розміри (рис.3.4, б). Простір між кристалами світлої фази Ph1 заповнений сумішшю, морфологічно подібною до евтектоідної, що складається з дисперсних кристалів змінного складу (зона Ph3, рис.3.4, в). Додатково слід зазначити, що при обробці поверхні шліфа реактивом на Fe, стійкість до травлення фаз в ряду фаз Ph1 - Ph2 - Ph3 зменшується, що опосередковано вказує на збіднення їх галієм. Деяку якісну інформацію про розподіл хімічних елементів між фазами можна отримати також в режимі «зворотних електронів», в якому області концентрації елементів з більшою атомною масою виглядають на зображенні світлішими через більшу в цьому випадку інтенсивність відбитого пучка електронів. Судячи з фото (рис.3.4, г) має місце зміна складу кристалів фази Ph1 із збільшенням концентрації заліза на їх поверхні, однак локальне скупчення цього елементу іноді спостерігається і в внутрішніх об'ємах кристалів.

Виходячи з результатів мікрорентгеноспектрального аналізу, вміст ґалію в фазі Ph1 становить 54….57 % ат., що близько до складу інтерметаліду Fe_3Ga_4, із вмістом ґалію від 55 до 59 ат.% згідно [53, 59]. Таким чином, процеси кристалізації в умовах експерименту різняться від рівноважних, і їх можна описати наступним чином: охолодження нижче лінії ліквідусу ($\leq$ 1137 °C при 49,3 % ат. Ga, див. рис.1.1) призводить виділення з розплаву, в першу чергу, кристалів твердого розчину ґалію в α-Fe. Склад первинних кристалів по мірі їх зростання, збіднюється тугоплавким компонентом (вздовж лінії солідуса) при зниженні температури аж до 906 °C, при якій за перитектичною реакцією з твердо-рідкої суміші фаз починають утворюватися інтерметалід Fe_3Ga_4, а нижче температури 800 °C – інтерметалід Fe_6Ga_5. Переважаюча, і значно більша за рівноважну, кількість інтерметаліду Fe_3Ga_4 у складі матеріалу обумовлена, очевидно, умовами недостатньо повільного, як для рівноважних умов, охолодження.

Необхідно відмітити досить високу мікротвердість інтерметаліду Fe_3Ga_4 в структурі отриманого сплаву, яка в середньому складає 5,5 ГПа, сягаючи на окремих ділянках значень до 7 ГПа. Фазова зона Ph 2, що виявлена на поверхні кристалів Ph1, збагачена ґалієм (44…46 % ат.), і більш відповідає складу інтерметаліду Fe_6Ga_5. За розрахунками, проведеними в [100], інтерметалід Fe_6Ga_5 утворюється в процесі розкладання α′-Fe твердого розчину при температурах нижче 800 °С, і має область розчинності в широкому інтервалі температур на рівні 44,5-45,5 ат.% Ga. У складі дисперсної фази Ph3 кількість ґалію виявлена на рівні 32…33 % ат., що найвірогідніше вказує на формування інтерметаліду Fe_3Ga, що утворюється при розпаді залишків α-Fe твердого розчину при температурах нижче 680 °С. Мікротвердість цих ділянок, як і зон на поверхні кристалів Ph1, визначити не вдається через їхні малі розміри – 1…5 мкм. Згідно рівноважної діаграми стану системи Fe-Ga в температурному інтервалі 906–800 °С з α-Fe твердого розчину виділяється Fe_3Ga_4, при 800–625 °С – Fe_6Ga_5, а при 625 °С має місце84евтектоїдний розпад на Fe_3Ga та Fe_6Ga_5. Очевидно, що область існування інтерметаліду Fe_3Ga в нерівноважних структурах, принаймні в концентраційних областях з боку залізного кута діаграми, відчутно ширше ніж це передбачається усіма існуючими рівноважними діаграмами. Кінетичні аспекти фазових перетворень в порошкових сплавах системи Fe-Ga потребують подальших досліджень.

3.2 Особливості структуроутворення в системі Al-Ga

Для дослідження особливостей сплавоутворення в системі Al-Ga проведена серія дослідів, що включала виготовлення модельних подвійних сплавів із вмістом 10, 30, 50, 70 та 90 % мас. Ga (відповідно: 4, 8, 28, 48 і 88 ат.% Ga). Ізотермічна витримка зразків проводилася при 1000 °С протягом 3 год. Кінцевий етап включав компактування сумішей у формі пластин, які

піддавали гомогенизуючому відпалу. Детально методика отримання зразків для досліджень представлена у п.2.2.2 розділу 2.

Отримані зразки, у всьому діапазоні концентрацій Ga (від 10 до 90 %мас.), мали достатню щільність та механічні властивості, притаманні матеріалам в твердому стані. Наші дані узгоджуються з даними роботи [63], в якій аналогічні за складом композити, які мали характеристики твердих тіл за кімнатних температур, отримували шляхом спікання при 450 °С протягом 12 год в середовищі N_2.

Дифрактограми отриманих матеріалів містять спектри ліній кристалічних ГЦК-ґратки Al та орторомбічної гратки α-Ga (рис.3.5.) Інтенсивність спектрів Al та Ga корелює зі зміною співвідношення компонентів в матеріалі. В спектрах відсутні «аморфні» дифракційні піки, притаманні напівріdкому за кімнатних температур галію. Таку форму піків спостерігали автори [64] у спектрах сумішей аналогічного складу, які не піддавали термічній обробці.

Очевидно, режим отримання матеріалів Al-Ga має визначальний вплив на їх стан, і проведення попередньої термічної обробки, зокрема, нетривалої в області рідкофазного спікання (наш режим), або довготривалої в твердофазній області (режим в [63]), надає можливість досягнути цілком прийнятний для подальшої технологічної обробки матеріал. Фазова діаграма системи Al-Ga характеризується наявністю області твердого розчину заміщення на основі ГЦК-гратки Al, з максимальною розчинністю в ній Ga близько 9 % ат. при температурі близькій до температури плавлення Ga (~29 °С) (див. рис.1.5, а розділ 1). Очевидно, що розчинення Ga в Al приводить до деякої деформації ОЦК-гратки, що має відбиватися на зміні міжплощинних відстаней, d, в кристалі, у різних напрямках. Але в літературі не знайдено надійних даних щодо періоду твердого розчину на основі Al залежно від кількості розчиненого в ньому Ga.

Результати обробки дифрактограм показують, що при зміні кількості Ga в сплаві з 10 до 30% мас. міжплощинні відстані у всіх напрямках відбиття

збільшуються, одночасно з цим співвідношення інтенсивностей основних ліній зберігається (табл. 3.1).

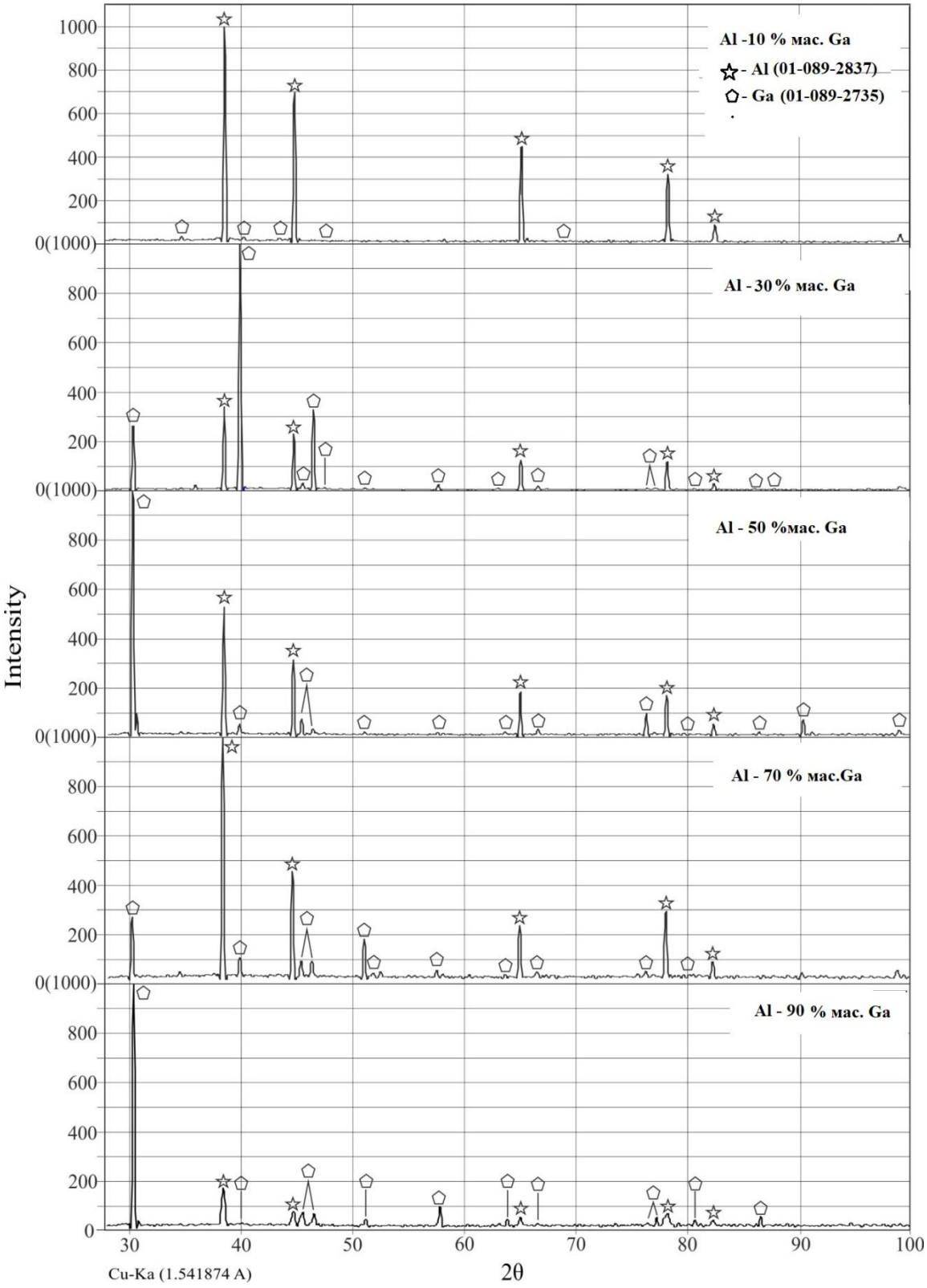


Рисунок 3.5 - Дифрактограми матеріалів системи Al-Ga залежно від їхнього складу.

Таблиця 3.1- Дані РФА щодо місцеположення ліній ГЦК-гратки Al (2θ), розраховані відповідні міжплощинні відстані (d) та їх інтенсивність в спектрах сплавів Al-Ga

Al [MACHT! 00-004-0787*]			Al – 10 масс.% Ga			Al – 30 масс.% Ga		
2θ[°]	Відн. int*	d[пм]	2θ[°]	Відн. int*	d[пм]	2θ[°]	Відн. int*	d[пм]
(111)	100	233,8	38,49	100	233,91	38,43	100	234,22
(200)	47	202,4	44,74	70	202,55	44,66	68	202,87
(220)	22	143,1	65,12	45	143,25	64,99	36	143,49
(311)	24	122,1	78,25	32	122,17	78,11	34	122,36
(222)	7	116,9	82,47	9	116,96	82,30	7	117,16
Al – 50 масс.% Ga			Al – 90 масс.% Ga					
2θ[°]	Відн. int*	d[пм]	2θ[°]	Відн. int*	d[пм]			
38,45	100	234,10	234,10	38,42	100			
44,72	70	202,67	202,67	44,71	38			
65,13	45	143,23	143,23	64,99	24			
78,30	32	122,10	122,10	78,17	35			
82,52	9	116,89	116,89	82,24	16			

* Відносна інтенсивність $I_{відн} = (I_{\text{і лінії}}/I_{\text{лінії макс інтенсивності}})\cdot 100$

При подальшому підвищенні концентрації Ga спостерігаються тільки варіації величини d в межах похибки, що вказує на досягнення максимально можливої за цих умов деформації гратки за рахунок його розчинення. Враховуючи дані рівноважної фазової діаграми системи Al-Ga, можна зробити висновок щодо формування в структурі сплавів, що містять 30 % мас. і більше Ga, насиченого галієм твердого розчину Al.

Теоретична оцінка періоду гратки розчину заміщення, залежно від концентрації компонентів можлива при застосуванні правила Вегарда. Це полуемпірічне правило встановлює лінійну залежність параметра елементарної гратки твердого розчину або сплаву від концентрації окремих його елементів при постійній температурі [101]. Звичайно, для виконання такого простого правила, що відображає, по сутті, адитивність впливу кожного компонента на параметр гратки розчину, потрібні деякі передумови, серед яких головними є кристалізація компонентів в одному типі кристалічної гратки, та не перевищення різниці атомних (іонних) радіусів компонентів більше ніж 15 %. Незважаючи на те, що на практиці збіг усіх необхідних обставин неможливий,

оцінка за правилом Вегарда часто дає цілком співвідносний з експериментом прогноз при концентрації компоненту в розчині до 4-9 % ат. [102].

Згідно цього правила, параметр елементарної гратки для твердого розчину $a_{Al\text{-}Ga}$, який утворюють компоненти Al і Ga математично можна встановити за формулою:

$$a_{Al\text{-}Ga} = X_{Al} \cdot a_{Al} + (1\text{-}X_{Al}) \cdot a_{Ga} \qquad (3.1)$$

де: X_{Al} і a_{Al} - атомний відсоток та період гратки Al відповідно; a_{Ga} – параметр гратки Ga.

Необхідно відзначити, що в системі Al-Ga межа розчинності Ga в гратці Al становить близько 9 % ат. (~20 % мас.) (див. рис.1.5, а, розділ 1), що співпадає з межами застосування правила Вегарда.

Розрахунки $a_{Al\text{-}Ga}$ за формулою (3.1) проводили, використовуючи як вихідні періоди кубічних граток Al (Fm3m (225): a_{Al} =4,0494 А (карт. MATCH! (00-085-1327)) та Ga (I-43d(220): a_{Ga}= 5,951 А (карт. MATCH!(00-071-1834)) (табл.3.2).

Експериментальні значення параметра $a_{Al\text{-}Ga}$, визначені за даними РФА дослідних зразків, за формулою, що встановлює залежність міжплощинних відстаней від симетрії та параметрів гратки кристалу для кубічної сингонії [103]:

$$(d^2_{hkl}) = (h^2+k^2+l^2)/a^2 \qquad (3.2)$$

де: d – міжплощинна відстань для сімейства площин (hkl) (h,k,l- індекси Міллера, які ідентифікують площини або поверхні у кристалі).

Значення $a_{Al\text{-}Ga,}$, отримані за оціночними розрахунками за правилом Вегарда, та при використанні даних РФА, відрізняються більше ніж на порядок (див. табл.3.2.).

Це вказує на невиконання правила Вегарда в системі Al-Ga, що може пояснюватися неповною відповідністю структури та твердого розчину Ga в Al властивостям ізоморфних розчинів [102].

Аналіз змін $a_{Al\text{-}Ga,}$ в структурі дослідних зразків показує, що найбільші зміни параметру гратки відносно чистого Al спостерігаються в матеріалі, що містить 30 % мас.Ga. Це, вірогідно, пояснюється максимальним насиченням розчину цим елементом, і відповідно максимально можливими деформаціями гратки Al в цих умовах.

Таблиця 3.2 – Теоретичні та експериментальні значення параметрів гратки твердого розчину на основі Al в структурі зразків залежно від їхнього складу

Склад зразків	Параметри гратки твердого розчину на основі Al*		
	$a_{Al\text{-}Ga,}$ A	Відносно чистого Al	
		$(a_{Al\text{-}Ga} - a_{Al})\cdot 100$, %	$(V_{Al\text{-}Ga} - V_{Al})\cdot 100$, %
Теоретична оцінка за формулою (3.1)			
Al- 4% ат. Ga	4,1278	1,9	6
Al- 9% ат. Ga	4,2205	4,2	13
Розрахунки за даними РФА дослідних зразків			
Al-10 % мас.(4% ат.)Ga	4,0510	0,04	0,1
Al-30% мас.(14% ат.)Ga	4,0574	0,2	0,6
Al-50% мас.(28% ат.)Ga	4,0534	0,1	0,3
Al-90% мас.(78% ат.)Ga	4,0540	0,1	0,3

* Розрахунки проводили використовуючи дані для лінії (200)

Цікаво відзначити, що при підвищенні вмісту Ga в сплаві з 30 до 50 % мас., виявлено деяке зменшення значення $a_{Al\text{-}Ga}$, тоді як, подальше збільшення концентрації Ga у сплаві до аж до 90 % мас. істотно не відображається на цьому параметрі. Для встановлення причин такого явища потрібно проведення подальших дослідів з матеріалами цієї системи.

Отримані сплави за своїми фізичними характеристиками, незалежно від кількості Ga, не підлягають процедурі механічного подрібнення до стану порошка через свою високу пластичність. Тому, в подальших дослідженнях ми їх не використовували. Однак, саме висока пластичність дозволяє піддавати ці матеріали деформуванню за кімнатних температур. Зокрема, з них можуть бути

отримані тонкі фольги для використання в пристроях для генерації водню, або для отримання методом просочення композиційних матеріалів функціонального призначення.

3.3 Структура і властивості матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених алюмінієм

Як вихідні матеріали використовували суміші порошків Al та лігатури Fe-Ga. Склад сумішей підбирали таким чином, щоб дослідити конкуруючий вплив Fe та Ga на фазові трансформації в температурному інтервалі 800-1200 °С в області алюмінієвого кута діаграми стану Fe-Al-Ga (рис.3.6, табл.3.3,). Технологічна схема отримання зразків представлена ра рис. 2.1 розділу2.

Зразки кожного складу спікалися при температурах 800, 1000 та 1200 °С , з ізотермічною витримкою протягом 1 год. Всі спечені зразки зовні виглядали щільними, на поверхні руйнування проступають східчасті міжкристалічні сколи в місцях скупчення дрібних та крупних кристалів, які чередуються з областями в'язкої матриці (рис.3.7).

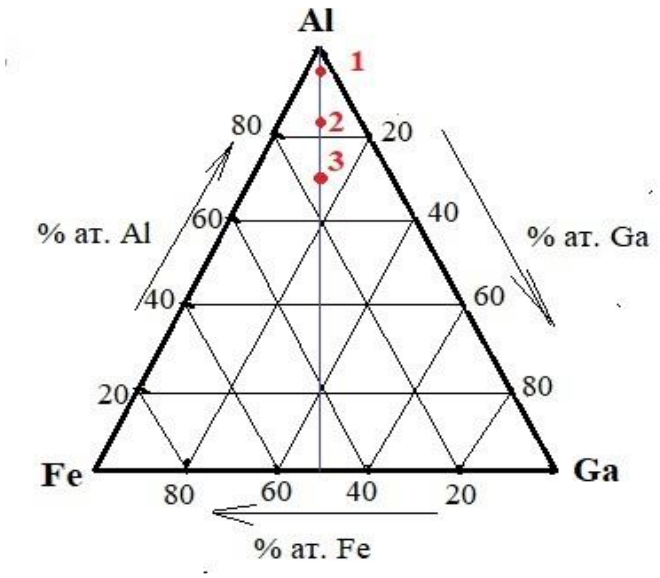
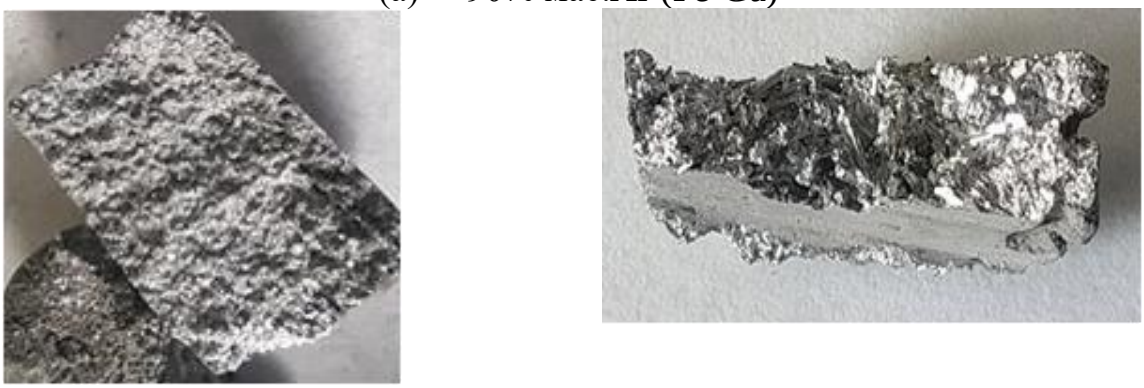


Рисунок 3.6 – Потрійні сплави, що досліджувалися, позначені на концентраційному трикутнику потрійної системи Fe-Al-Ga: 1-90 % мас.Al-лігатура; 2 – 70 % мас.Al-лігатура; 3 – 50 % мас. Al-лігатура

Таблиця 3.3 -Склад вихідної шихти

Склад вихідної шихти, % мас.	Елементний склад шихти, % ат.		
	Al	(Fe - Ga)	
		Fe	Ga
90 Al-лігатура	95	2,5	2,5
70 Al-лігатура	84	8	8
50 Al-лігатура	70	15	15

(а) – 90% мас.Al-(Fe-Ga)



(б) – 70% мас.Al-(Fe-Ga)

(в) - 50% мас.Al-(Fe-Ga)

Рисунок 3.7- Зовнішній вигляд та поверхні зламу зразків в залежності від складу матеріалу: фото ліворуч – після спікання при 800°С; фото праворуч – після 1200 °С.

Для зразків складу 90Al-лігатура характерне майже безпористий стан вже після спікання при 800 °С, тоді як двох інших складів ступінь ущільнення сильно залежить від температури спікання (табл.3.4)

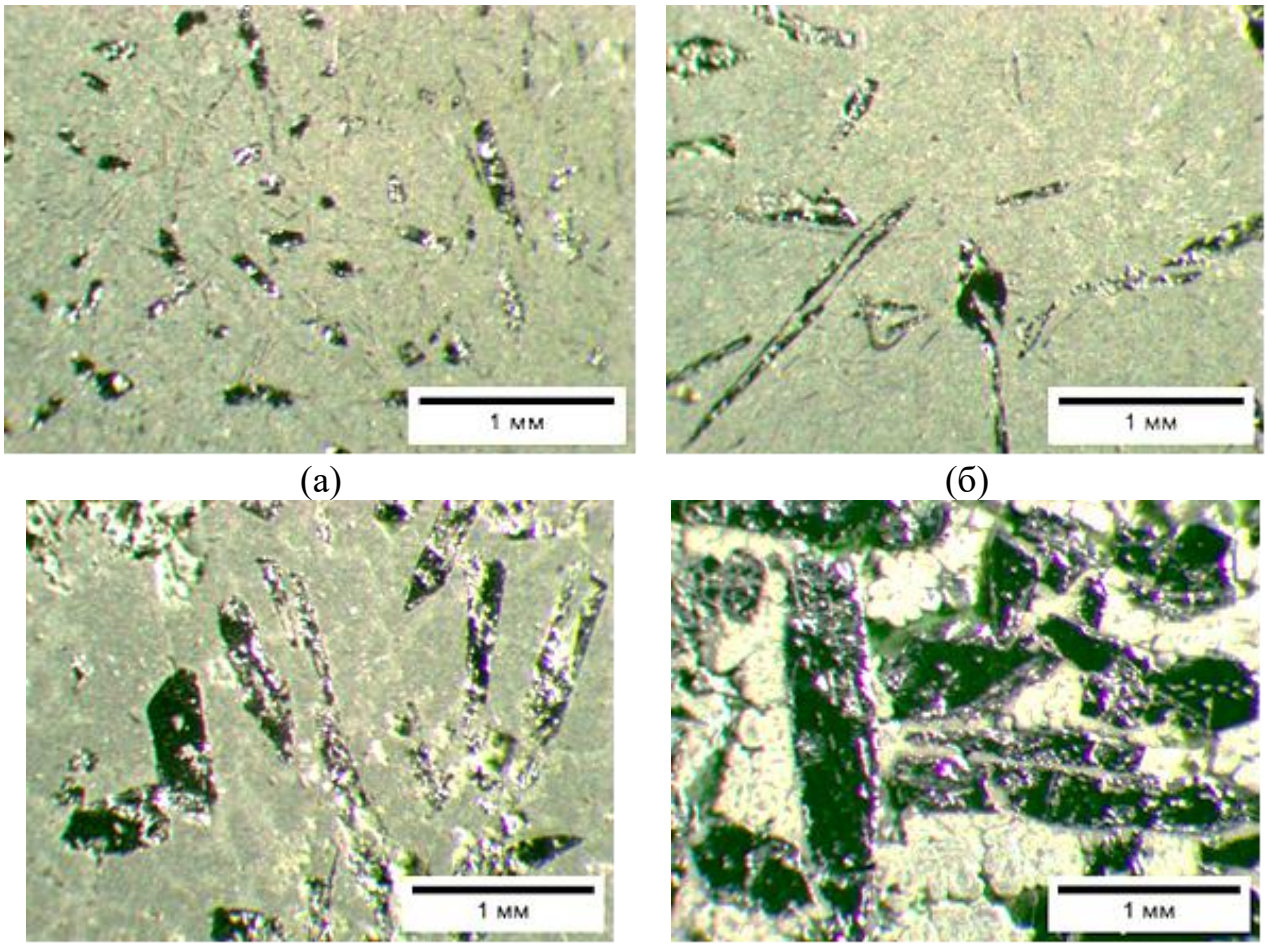
Це пояснюється тим, що інтерметалід Fe_3Ga_4, який є основою лігатури Fe-50 % ат. Ga, тільки за температури вище 1000 °С – повністю розчиняється у розплаві і система стає гомогенною [59]. Тем не менш, результати РФА та РСМА (див. далі), показують, що при 800 °С вже має місце зміна фазового складу зразків і остаточна структура сплавів формується при кристалізації розплаву під час охолодження.

Таблиця-3.4 – Відсоткове значення пористості зразків залежно від їхнього складу та температури спікання

Склад, % мас.	Температура спікання		
	800 °С	1000 °С	1200 °С
90Al-лігатура	~1-2		
70Al-лігатура	~15-17	~8-10	~1-5
50Al-лігатура	~50-55	~22-27	

В структурі зразків з найбільшим вмістом алюмінію (90Al-лігатура) матрична фаза на основі Al складає 70-75 % об., весь інший об’єм займають кристалічні включення, переважно іглоподібної форми (рис.3.8, а, б). Така форма обумовлена існуванням окремих напрямків швидкого росту кристалів, що є типовим явищем для інтерметалідів в системі Al-Fe [105]. Зі зменшенням вмісту Al в матеріалі до 70 та 50 % мас., об’ємна доля інтерметалідних включень в структурі зростає до рівня 50-65 та 70…85 % відповідно, а з ростом температури спікання суттєво збільшуються їх розміри (рис.3.8, б, г). Підвищення температури спікання мало впливає на співвідношення основних фаз в структурі матеріалу, але призводить до збільшення розмірів кристалічних включень.

На дифрактограмах зразків зі вмістом 90 %мас. Al у всьому інтервалі температур спікання найбільш інтенсивними є лінії, що за розташуванням збігаються з лініями спектру Al (рис.3.9). Крім цього, виявлені піки малої інтенсивності на кутах 43…45, 50…53 та 76…79 град.



(а) (б)

(в) (г)

Рисунок 3.8 - Структура зразків, отриманих із сумішей 90Al-лігатура (а,б) та 50Al-лігатура (в, г) та 50Al-лігатура (д,е) після спікання при 800 (а, в) та 1200 °С (б, г)

За відсутністю в літературі даних щодо кристалографічних параметрів потрійних сполук в системі Fe-Ga-Al, ми можемо робити деякі припущення, тільки виходячи з даних фазових діаграм подвійних систем Al-Fe, Fe-Ga та Al-Ga. Так, основою лігатури Fe-50% ат. Ga, що входить до вихідного складу зразків, є інтерметалід Fe_3Ga_4 (див. п.3.1). Спектр цієї сполуки характеризується лініями високої інтенсивності на кутах розташування

невизначених піків (MATCH! карт. 01-071-0331), тому, цілком ймовірно часткове його збереження в матеріалі після спікання при температурі 800°С

Не можна також виключати, що взаємодія алюмінію з компонентами лігатури під час спікання приводить до утворення алюмінідів заліза. Так, на кутах, де виявлені невизначені пікі помірної інтенсивності, розташовані найбільш інтенсивні піки в спектрах подвійних сполук складів $Al_{3,2}Fe$ (MATCH! карт. 03-065-4770; 03-00-0797), $Al_{13}Fe_4$ (карт.03-065-1257; 00-05-0797) та Al_2Fe_5 (карт. 00-001-1228). Гратки цих сполук відносяться до сингоній низької симетрії, а їх спектри частково перекриваються між собою, що утруднює їх відокремлення. Спираючись на ці данні, та результати РСМА (див. нижче) ми зробили висновок щодо приналежності невизначених піків до алюмінідів заліза.

Необхідно відзначити, що з ростом температури спікання, суттєвих змін, крім зникнення лінії спектру Fe_3Ga_4, у профілі спектрів не виявлено, що вказує на сталість фазового складу в інтервалі температур 800…1200 °С.Наші дані корелюють із результатами досліджень інших авторів, які спостерігали активний розвиток процесів синтезу алюмінідів при температурах 700…. 890 °С в системах, що містять Al і Fe [107-109].

РФА зразків, отриманих з сумішей з 70 та 50 % мас.Al показав, що в спектрах матеріалів обох складів, крім ліній ГЦК-гратки Al та інтерметалідів, наявні піки, що збігаються за розташуванням з основними лініями спектру орторомбічної гратки α-Ga (MATCH! карт.99-101-0156; 03-065-2492) (рис.3.10). Після спікання при температурі 800°С, в спектрах зразку присутні слабкі піки Fe_3Ga_4, які зникають при підвищенні температури спікання. В спектрах зразків, що містять 50 % мас. Al, інтенсивність ліній інтерметалідів вища за інтенсивність ліній спектру Al, що свідчить про переважаючу їх кількість в матеріалі. З підвищенням температури, профіль спектрів інтерметалідів змінюється, окремі лінії за інтенсивністю поступаються іншим, що може бути ознакою зміни фазового складу матеріалу.

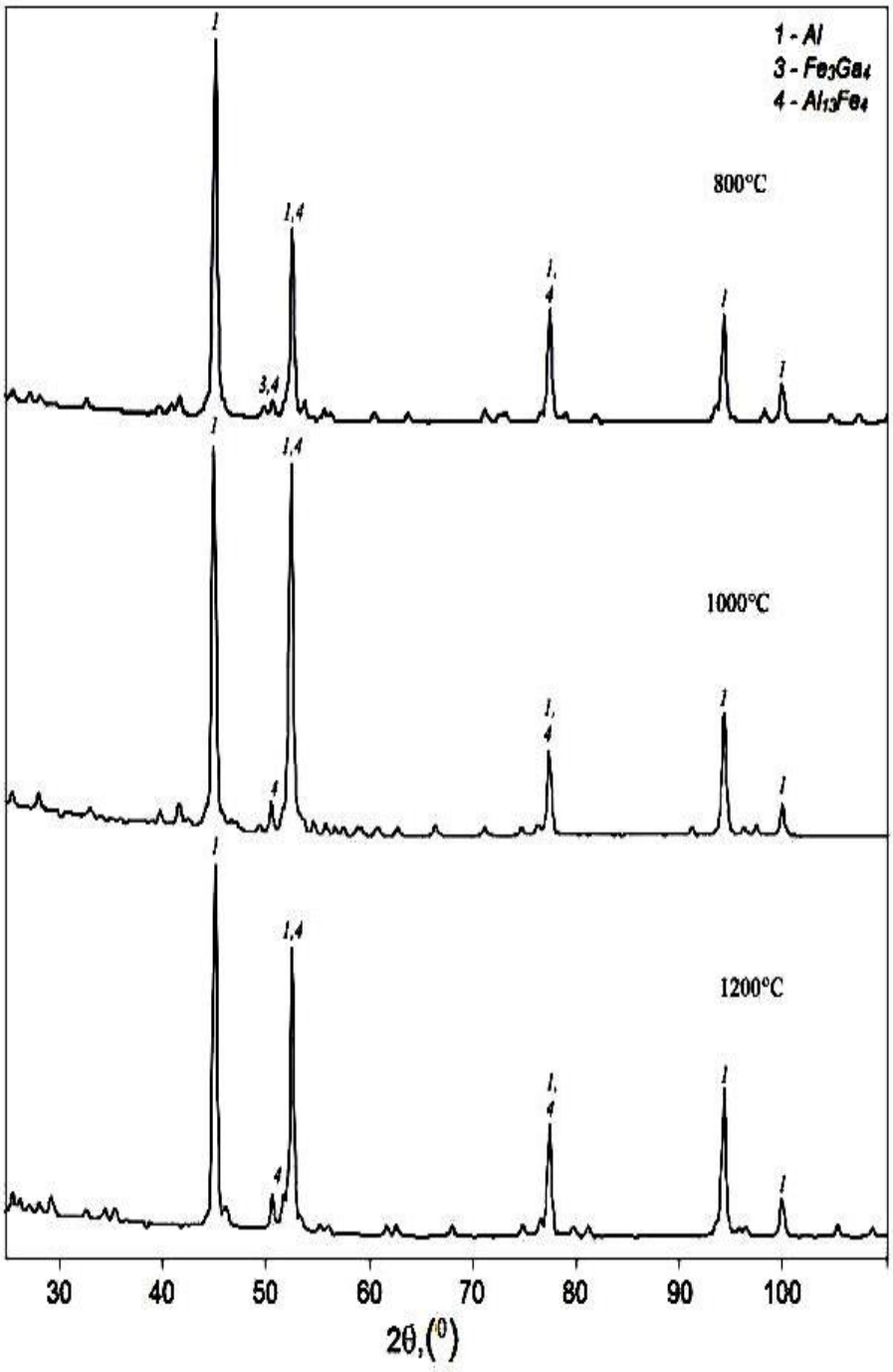
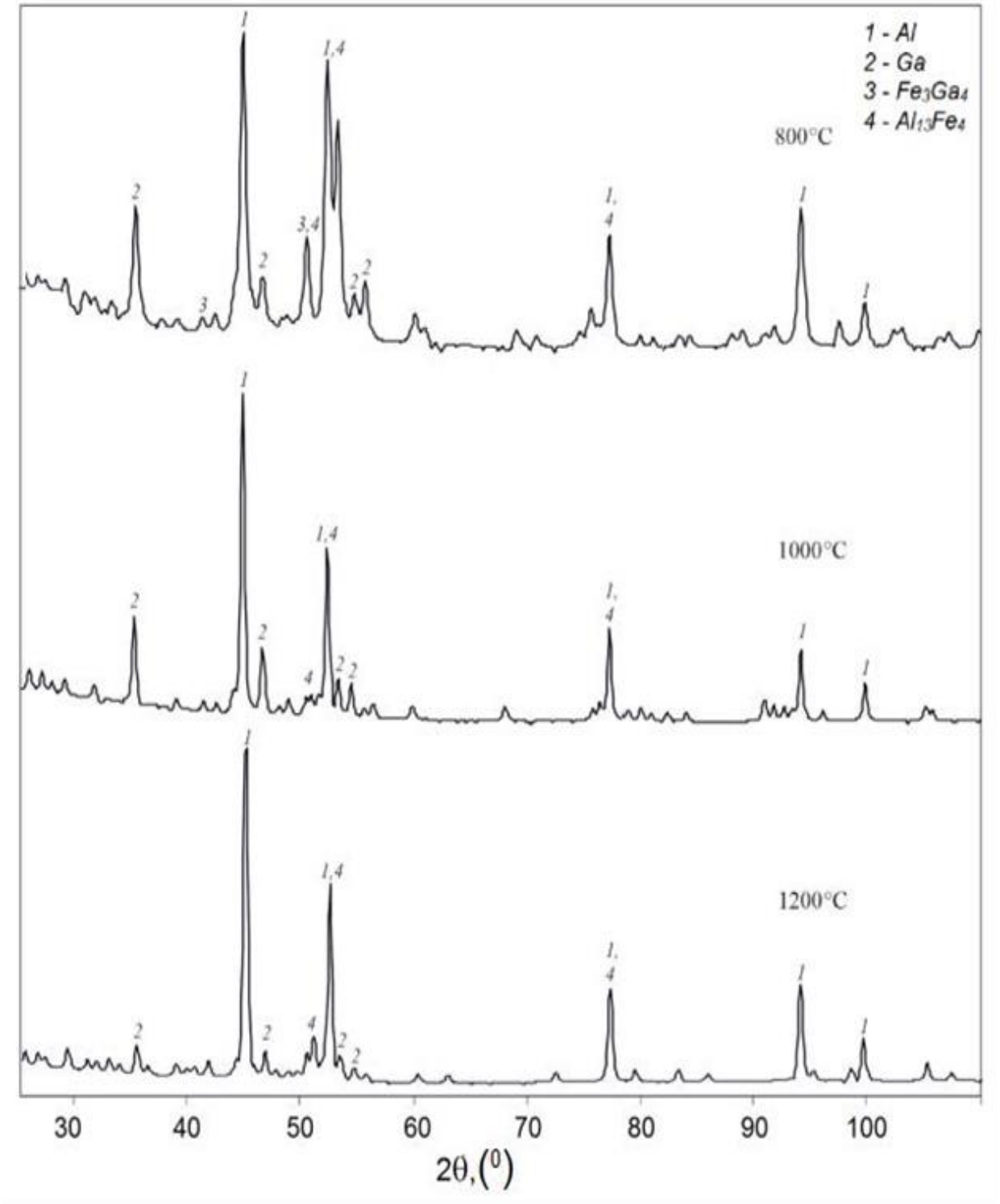
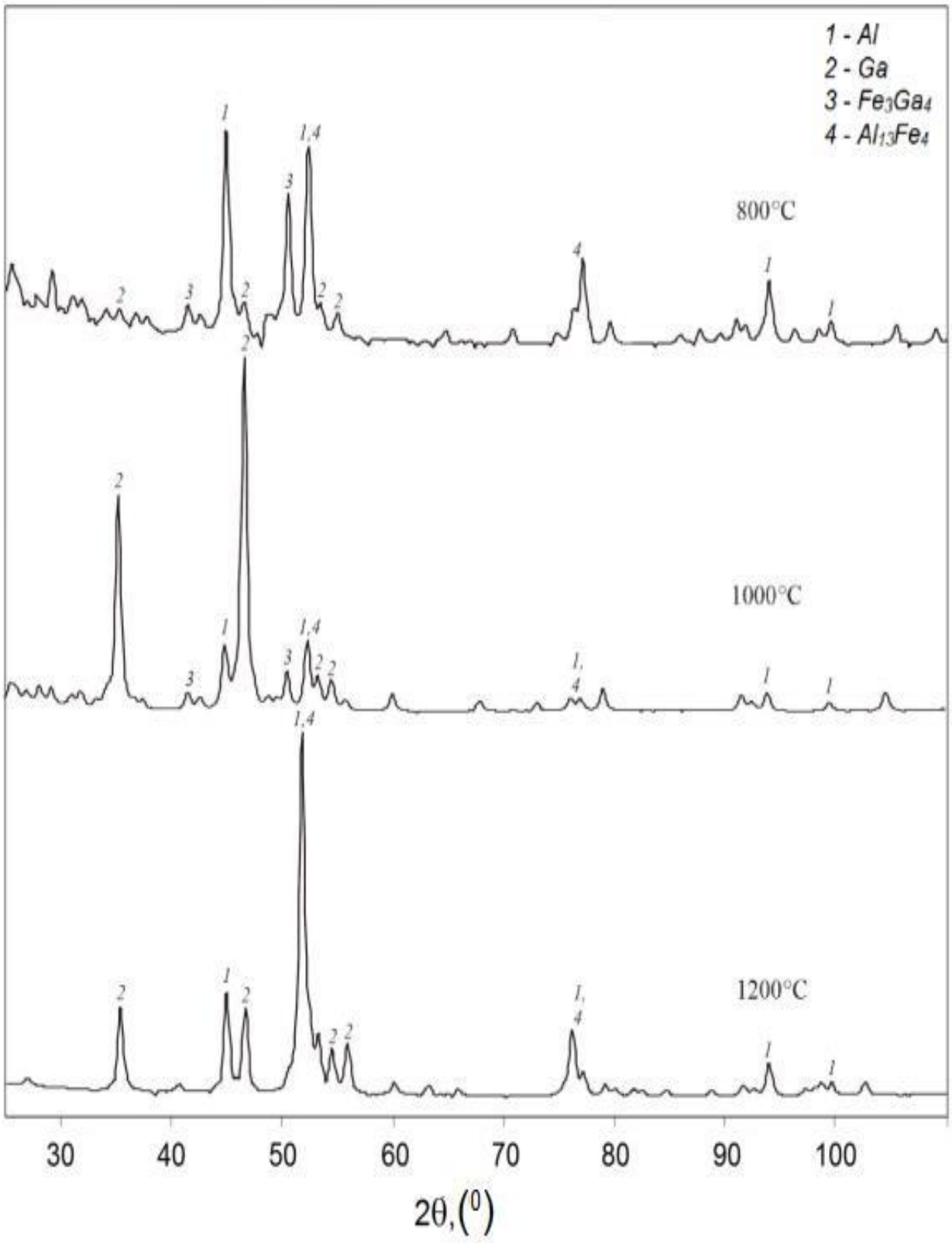


Рисунок 3.8 - Дифрактограми зразків, отриманих із сумішей 90Al-лігатура залежно від температури спікання



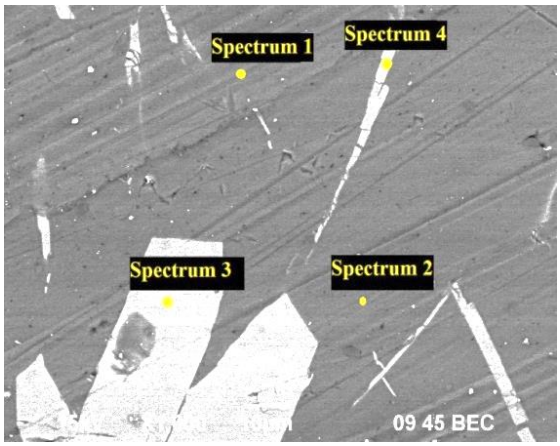
(а)

Рисунок 3.10 – Діфрактограми зразків, отриманих з суміші складу(% мас).: 70Al-лігатурний сплав (а) та 50Al-лігатурний сплав (б) залежно від температури спікання

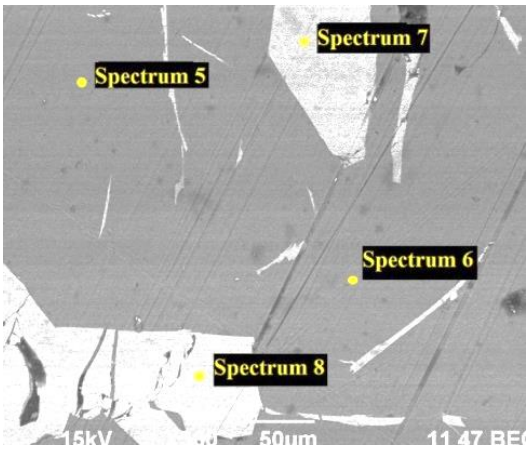


(б)

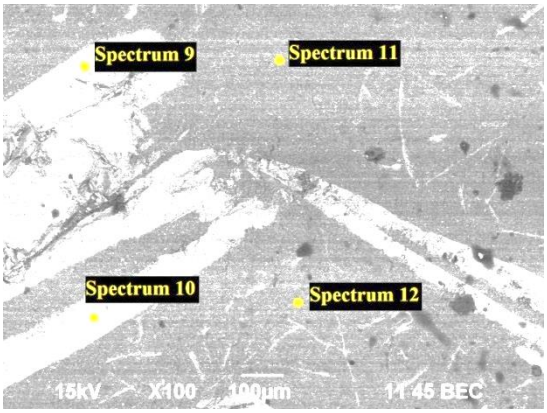
Рисунок 3.10 – Продовження.



(а)



(б)



(в)

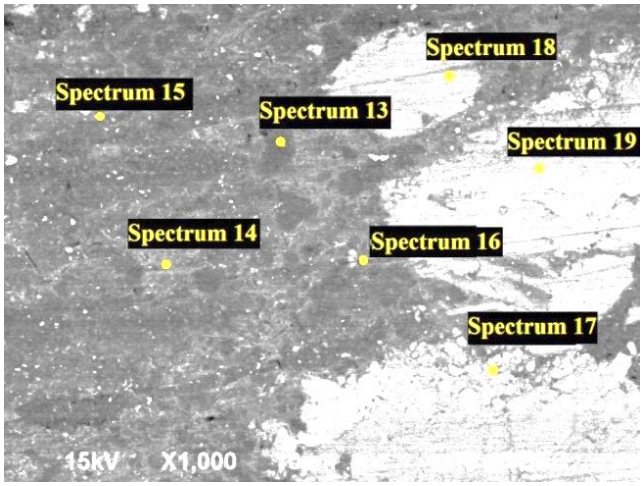
Рисунок 3.11 – Мікроструктура зразків, отриманих із суміші складу 90% мас.Al- лігатурний сплав при температурі спікання 800 (а), 1000 (б) та 1200 °С (в) (РЕМ, режим обернених електронів)

Таблиця 3.4 – Елементний склад фаз в структурі зразків, отриманих з суміші складу 90% мас.Al-лігатурний сплав залежно від температури спікання

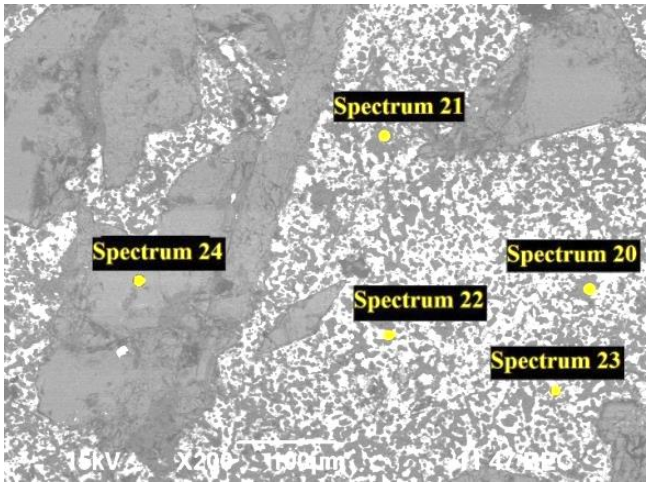
Spectrum*	O		Al		Fe		Ga		Нотатки
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	
Температура спікання 800°С									
1	20.23	31.33	71.39	65.56	1.47	0.65	6.90	2.45	тв. розчин на основі Al
2	10.46	17.24	81.53	79.67	0.57	0.27	7.44	2.81	
3	2.14	4.42	59.79	73.14	37.60	22.22	0.47	0.22	Інтерметалідні включення $Al_{3,2...3,5}$(Fe, Ga)
4	1.20	2.49	61.14	75.27	36.37	21.63	1.29	0.61	
Температура спікання 1000°С									
5	1,11	1,91	94,91	96,53	-	-	3,98	1,57	тв. розчин на основі Al
6	0,74	1,29	92,60	96,04	-	-	6,67	2,68	
7	1,60	3,33	59,79	73,72	38,10	22,70	0,51	0,24	Інтерметалідні включення, $Al_{3,2...,3,4}$(Fe, Ga)
8	1,70	3,51	60,59	74,25	36,96	21,88	0,75	0,36	
Температура спікання 1200°С									
9	11,38	19,08	76,22	75,78	3,86	1,85	8,54	3,29	тв. розчин на основі Al
10	4,78	8,27	85,67	87,85	0,91	0,45	8,64	3,43	
11	2,55	5,25	59,19	72,22	37,95	22,38	0,31	0,14	Інтерметалідні включення, $Al_{3,1...3,2}$(Fe, Ga)
12	2,01	4,19	58,86	72,55	38,79	23,10	0,34	0,16	

* Spectrum див. на рис. 3.11.

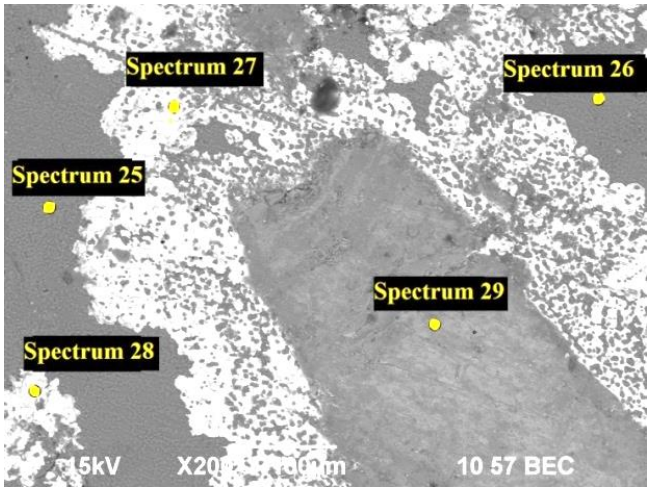
В структурі матриці є області насичені киснем (до 35 % ат), що, вірогідно, є фрагментами оксидних плівок, яких повністю позбутися в умовах експерименту неможливо. Інтерметалідні включення за складом наближаються до інтерметаліду Al_3Fe, і це узгоджується з даними РФА. Підвищення температури мало впливає на розподіл компонентів в структурі матеріалу, сприяючи зменшенню коливань хімічного складу на різних ділянках кожної з фаз.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.12 - Мікроструктура зразків, отриманих із суміші складу 70% мас.Al- лігатурний сплав при температурі спікання 800 (а), 1000 (б) та 1200 °С (в) (РЕМ, режим обернених електронів)

Проведення РСМА дало можливість уточнити інформацію, отриману методом РФА. Згідно отриманих даних, в зразках з 90 % мас. Al основу

матеріалу становить фаза на основі Al, в якому розчинений Ga (до 1…3%ат.); на окремих ділянках фази наявні сліди Fe (0,2…0,8 % ат.) (рис.3.11, табл.3.4).

Матеріал зразків, що містять 70 % мас. Al, відрізняється від попереднього більш неоднорідною структурою, яка, крім твердого Al-розчину, містить вторинні виділення фази на основі Ga (70…80% ат.) (рис. 3.12, табл.3.5).

Спираючись на дані РФА можна стверджувати, що ця фаза є твердим - розчином на основі Ga. Порівняно з попереднім складом, концентрація Ga в Al-розчині збільшується до рівня максимальної його розчинності в подвійній системі Al-Ga (9 % ат. [110]).

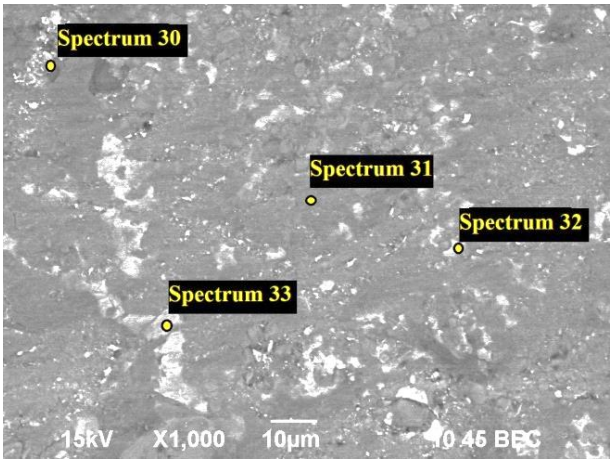
У складі Ga-розчину виявлена деяка кількість Al та Fe (до 4-5 % ат.). З ростом температури спікання кількість виділень Ga-фази збільшується, а залишки лігатурного сплаву зникають. Інтерметаліди містять всі три основних компонента сплаву і характеризуються практично сталим співвідношення атомів Al до загальної кількості 2-х інших металів. Можна припустити, що фазові зміни у складі інтерметалідів відбуваються за рахунок часткової заміни атомів заліза атомами галію в кристалічній ґратці подвійного інтерметаліду типу Al_3Fe. Визначення кристалографічних параметрів цих сполук потребує додаткових досліджень.

Для матеріалу, що містить 50 % мас. Al характерна ще більша структурна неоднорідність, та збільшення долі інтерметалідних включень з підвищенням температури спікання (рис.3.13).

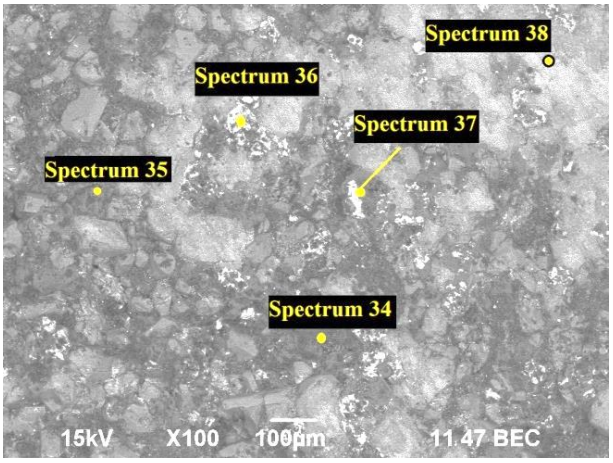
Таблиця 3.5 - Елементний склад фаз в структурі зразків, отриманих з суміші складу 70 % мас.Al-лігатурний сплав, залежно від температури спікання

Spectrum *	O		Al		Fe		Ga		Нотатки
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	
Температура спікання 800°С									
13	17.36	29.67	60.64	61.45	2.65	1.30	19.35	7.59	Тв. розчини на основі Al та Ga, та залишки лігатурного сплаву
14	1.15	2.20	78.23	88.71	0.36	0.20	20.26	8.89	
15	18.86	41.01	22.05	28.42	8.89	5.54	50.19	25.04	
16	19.86	43.07	20.40	26.24	7.80	4.85	51.93	25.84	
17	7.89	25.48	5.09	9.75	1.56	1.44	85.46	63.33	
18	2.29	4.85	56.41	70.82	35.38	21.46	5.92	2.88	Інтерметалідні включення $Al_{2,3...3}$(Fe, Ga)
19	1.77	3.76	56.61	71.56	35.50	21.68	6.13	3.00	
Температура спікання 1000 °С									
20	1,53	2,87	80,24	89,28	-	-	18,23	7,85	Тв. розчини на основі Al та Ga, та залишки лігатурного сплаву
21	1,58	2,99	78,99	88,58	-	-	19,44	8,43	
22	0,98	4,01	2,21	5,35	-	-	96,80	90,64	
23	1,67	6,43	4,88	11,12	-	-	93,45	82,45	
24	-	-	59.66	75.55	38.39	23.49	1.95	0.96	Інтерметалідні включення, $Al_{3...3,2}$(Fe, Ga)
Температура спікання 1200°С									
25	1,86	3,52	77,96	87,69	-	-	20,18	8,78	Тв. розчини на основі Al та Ga, та залишки лігатурного сплаву
26	1,09	2,08	78,26	88,82	0,23	0,12	20,43	8,97	
27	0,91	3,72	2,01	4,88	-	-	97,09	91,40	
28	0,73	3,05	0,84	2,08	0,44	0,53	98,00	94,34	
29	10,28	20,97	45,62	55,21	27,18	15,89	16,92	7,93	Інтерметалідні включення; співвідношення атомів $Al_{2,3}$(Fe, Ga)

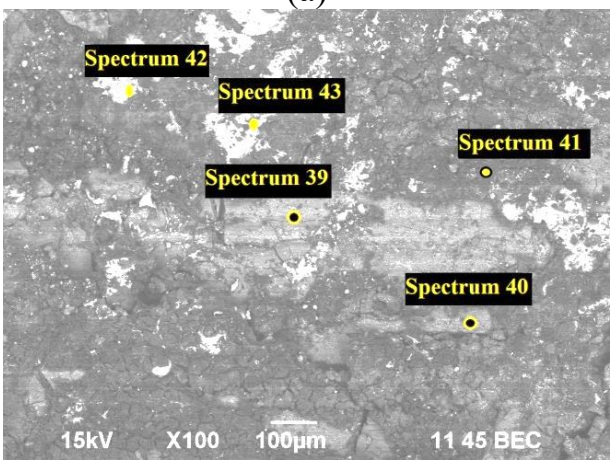
* Spectrum див. на рис. 3.12.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.13 - Мікроструктура зразків, отриманих з суміші складу 50% мас.Al-лігатурний сплав, при температурі спікання 800 (а), 1000 (б) та 1200 °С (в) (РЕМ, режим обернених електронів)

Як і в попередніх випадках, після спікання при 800 °С в структурі зразків виявляються залишки лігатурного сплаву, які зникають з підвищенням температури, склад інтерметалідів варіює в межах від $Al_{2,2}$(Fe, Ga) до $Al_{3,2}$(Fe, Ga) (табл.3.6).

Для дослідження фазових перетворень в системі 50 % мас.Al - лігатурний проведено диференціально-термічний аналіз (ДТА) при нагріві компактованої суміші аналогічного складу в області температур від кімнатних до 1150 °С.

На термічних кривих перший пік виявляється в районі температур 792…908 °С, та декілька менш інтенсивних піків зафіксовано на ділянці 960…1005 °С (рис.3.14). Значна інтенсивність першого піку та характер його прояву – ендотермічний при нагріванні, та екзотермічний – при охолодженні,

дає підстави зробити припущення щодо його відповідності фазового переходу тверде тіло-рідина.

Табл.3.6 - Елементний склад фаз в структурі зразків 50% мас.Al-(Fe-Ga) в залежності від температури спікання

№ Spectrum	O		Al		Fe		Ga		Нотатки
	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	мас.%	ат.%	
Температура спікання 800°C									
30	16.60	37.68	20.40	27.45	15.99	10.39	47.01	24.48	тв. розчин на основі Al, залишки лігатурного сплаву, виділення Ga-фази
31	7.89	25.48	5.09	9.75	1.56	1.44	85.46	63.33	
32	3.52	13.28	2.39	5.33	-	-	94.09	81.39	
33	-	-	56.05	73.27	35.79	22.60	8.16	4.13	Інтерметаліди; $Al_{2,7...3}$(Fe, Ga)
Температура спікання 1000°C									
34	7,46	14,15	65,78	73,93	2,67	1,45	24,09	10,48	тв. розчин на основі Al, виділення Ga-вмісної фази
35	1,74	3,25	80,44	89,06	0,50	0,27	17,32	7,42	
36	1,44	5,84	1,83	4,39	0,46	0,54	96,26	89,24	
37	0,94	3,88	1,16	2,86	0,57	0,68	97,33	92,57	
38	11,43	24,99	34,96	45,34	22,07	13,83	31,54	15,83	Інтерметаліди; $Al_{2.3...3}$(Fe, Ga)
Температура спікання 1200°C									
39	2,79	6,21	49,43	65,29	32,07	20,47	15,72	8,03	Інтерметаліди, $Al_{2,2...3,1}$(Fe, Ga)
40	2,55	5,38	56,24	70,54	33,77	20,47	7,44	3,61	
41	-	-	60,00	75,69	39,.40	24,01	0.59	0,29	
42	5,24	16,89	10,18	19,46	5,95	5,50	78,62	58,15	виділення Ga-вмісної фази

* Spectrum див. на рис. 3.13.

Відсутність на кривих нагріву ендотермічного піку, пов'язаному із розплавленням Al (670 °С), ймовірно, пояснюється його нівелюванням через одночасне проходження процесів екзотермічного характеру - синтезу алюмінідів заліза.

На кривій охолодження відсутній екзотермічний пік, пов'язаний з кристалізацією чистого Al, що вказує на його повний перехід у склад інтерметалідів під час нагріву. Це припущення базується на даних РФА та РСМА спечених зразків аналогічного складу, в структурі яких переважають інтерметаліди типу $Al_{2,2...3,3}$(Fe, Ga) (див. рис.3.13, б та табл.3.6).

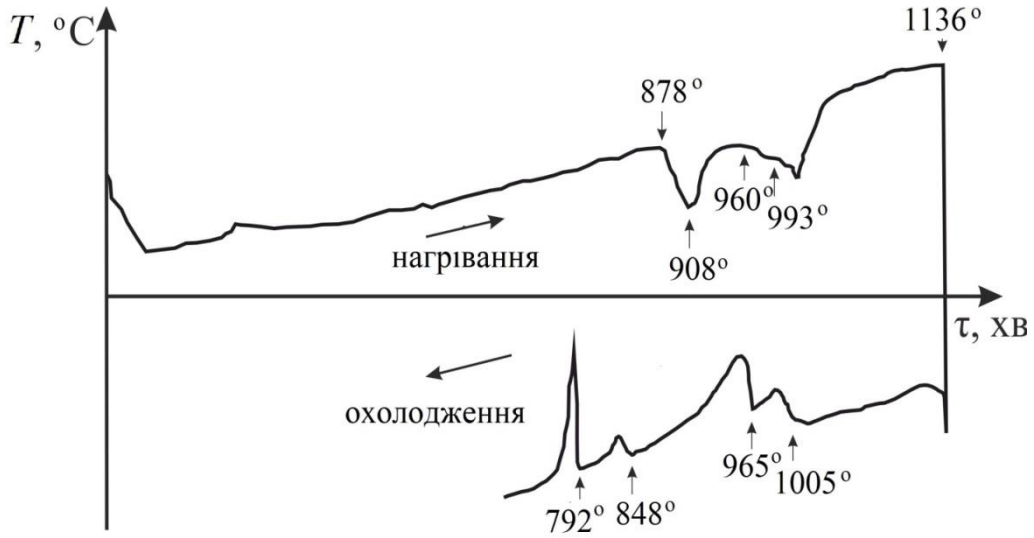


Рисунок 3.14 – Диференційні термічні криві нагріву та охолодження суміші 50 % мас. Al-лігатурний сплав в інтервалі температур 20-1200 °С

Теплові ефекти, виявлені в районі температур 792…1005 °С, вірогідно, пов'язані з перетином ліній солідусу та ліквідусу. Відсутність літературних даних щодо фазових перетворень в алюмінієвому куті концентраційного трикутника потрійної системи Fe-Al-Ga утруднює надійну ідентифікацію цих термічних ефектів.

Узагальнюючи результати дослідів необхідно відмітити, що умови експерименту дали можливість спостерігати фазові трансформації в структурі матеріалу за різними механізмами.

Так, в матеріалі, що містить 90% мас. Al процеси спікання контролюються швидкістю дифузії компонентів на межі рідкий Al– твердий матеріал лігатури,

подібно тому, як це має місце в процесах алітування залізовмісних сплавів шляхом занурення в розплав Al [111]. Так, при алітуванні в процесі зустрічної дифузії атомів Fe та Al на межі розділу рідкої і твердої фаз утворюється перехідна зона, що містить Al_3Fe та Fe_2Al_5 ($Al_{2,5}Fe$). Процес її утворення супроводжується швидким «пророщенням» кристалів інтерметалідів в об'єм твердого тіла [112]. Інтерметаліди, виявлені в структурі наших зразків мають потрійний склад, але характеризуються такими ж атомарними співвідношеннями алюмінію до двох інших металів. Це дає підстави вважати, що в дослідних умовах діють аналогічні механізми масопереносу, які включають взаємодію алюмінію з компонентами лігатури, з утворенням алюмінідів різного складу та розчинів на основі Al з Ga.

Матеріали, що містять 70 та 50 % мас. Al, проявляють більшу залежність від температурного фактору, ніж матеріал зі 90 % мас. Al, що ймовірно обумовлено зменшенням кількості рідкої фази, яка є головним прискорювачем дифузійних процесів в системі. Тобто, для цих матеріалів умови спікання при 800°С не забезпечують повноту фазових трансформацій і структура сплавів фіксує перехідні етапи дифузійного перерозподілу компонентів. Механізми фазових перетворень в цих матеріалах змінюються починаючи з 1000 °С, оскільки ця температура за даними діаграми Fe-Ga відповідає повному переходу системи до гомогенного розплаву. Очевидно, що рідкий стан за рахунок високої атомарної рухливостя, нівелює інші фактори впливу на дифузійну активність компонентів. Це приводить до формування інтерметалідів потрійного складу $Al_3(Fe, Ga)$ на базі гратки подвійного інтерметаліду $Al_3(Fe)$ та насиченню Al атомами Ga. Очевидно, що при охолодженні від температури спікання надлишок компонентів концентрується у складі Ga-фази, яка кристалізується останньою.

Мікродюрометричні дослідження показали, що твердість інтерметалідних включень в структурі зразків зі вмістом 90 % мас. Al, становить 6,1…6,5 ГПа. Цей показник слабо залежить від температури спікання і відповідає середньому рівню твердості Al_3Fe (5…8 ГПа, [114]. Мікротвердість твердого Al-розчину,

що є основою цього матеріалу, теж практично незмінна і дорівнює 0,41...0,45 ГПа.

Для зразків зі вмістом 70 та 50 % мас. Al мікротвердість інтерметалідів в залежності від температури спікання змінюється від 1,3..4,3 (800 °С) до 5,3..6,3 ГПа (1000 і 1200 °С). Коливання значень твердості, очевидно, пояснюється змінним складом інтерметалідів. Водночас з цим, мікротвердість твердого Al-розчину виявляється більш чутливою до загальної пористості зразків.

При підвищенні температури спікання цей показник змінюється від 0,31 (800 °С) до 0,43 ГПа (1200 °С), що пояснюється поступовим ущільненням матеріалу.

Визначення твердості за Бринелем дають можливість проводити порівняння властивостей матеріалу зразків з промисловими алюмінієвими сплавами. Водночас, ця характеристика є залежною від структурного стану, зокрема пористості та розміру окремих фаз. Так, матеріал зі вмістом 90 % мас. Al після спікання при 800°С, що має мінімальну пористість (≤ 1 %), характеризується максимальною твердістю 463 HB/5/613/30, що відповідає рівню твердості дуралюмінів та інших алюмінійвмісних сплавів у здеформованому стані (ДСТУ ISO 209-1-2002). Подальше підняття температури спікання зразків аналогічного складу призводить до зменшення цієї характеристики до 267 HB/5/613/30, що обумовлено «огрубленням» структури.

Сплав з 90Al-(Fe-Ga) має доволі низький вміст галію, тому його недоцільно використовувати як лігатуру з метою введення галію у матеріали та сплави. Однак, враховуючи високу щільність, достатню пластичність та відносно високий рівень твердості (на рівні деформованих дуралюмінів), перспективним є використання цього матеріалу в технологічних схемах для отримання легких деформуємих та дисперсійно зміцнених матеріалів

Сплави, що містять 70 та 50 % мас. Al, є доволі крихкими і можуть легко бути перероблеими в композиційні порошки звичайними механічними методами подрібнення. Після подрібнення вони можуть бути використані як

предпродукт при введенні галію в композиційні матеріали функціонального призначення.

3.4 Структура і властивості матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених залізом

В останні десятиліття актуалізувалося вивчення потрійної системи Fe-Ga-Al в області, збагаченій залізом, оскільки Al і Ga виявили здатність до підвищення функціональних властивостей Fe. Але, виявилося, що легування галфенолів алюмінієм не приводить до адитивного ефекту підвищення магнітострикції [115]. Як відомо, вплив легуючого компоненту на властивості матеріалів обумовлений характером хімічної взаємодії його з компонентами основи. Наразі, в літературі представлені одиничні дослідження проведені авторами [66], на базі яких ізотермічний переріз концентраційного трикутника Fe-Al-Ga при 600 °С та політермічний розріз області концентрацій 70…90 % ат. Fe в температурному інтервалі до 800 °С.

У зв'язку з цим, проведені експерименти, що мали за мету дослідити конкуруючий вплив легуючих елементів Al та Ga на структуро- та фазоутворення матеріалів Fe-Al-Ga в високотемпературній області. Зразки отримували спіканням при 1150 °С, що відповідає області існування гомогенного рідкого стану в подвійних системах Fe-Ga та Al-Ga. Було виготовлено 7 партій різного складу сумішей, які мали або тільки два компонента, а саме Fe-17,5% мас.Al (склад № 1) та Fe-21,4% мас.Ga, (склад №7), або усі три компонента з поступовим заміщенням Al на Ga з «кроком» 1,75 % мас. (склад № від 2 до 6) (табл.3.7).

Таблиця 3.7 - Склад сумішей для виготовлення зразків

Партія	Концентрація елементів в суміші					
	Fe		Al		Ga	
	% мас.	% ат.	% мас.	% ат.	% мас.	% ат.
1	82,5	70	17,5	30	0	0
2	82,1	70,5	15,8	28	2,1	1,5
3	81,3	72,7	12,3	22,7	6,4	4,6
4	80,5	75,1	8,75	16,9	10,7	8,0
5	79,7	77,7	5,25	10,6	15	11,7
6	79,0	80,5	1,75	3,7	19,3	15,8
7	78,5	82,1	0	0	21,5	17,9

На рис. 3.15 представлений ізотермічний розріз системи Fe-Al-Ga при 600 ^{o}C за даними роботи [66] , на якому нанесені точки досліджуваних складів. Спираючись на результати досліджень авторів роботи [66] можна очікувати формування в структурі досліджуваних сплавів однофазних областей A2 – твердого розчину.

Основна температура спікання становила 1150 ^{o}C, при якій зразки витримували протягом 1 год. Методика отримання зразків та їх зовнішній вигляд після спікання представлено в п. 2.3 розділу 2.

Визначення об’ємних змін зразків проводилося з використанням акустичного методу (Додаток Д) (рис.3.16).. Згідно з цим, зразки складу Fe-17,5% мас. Al (№1) та Fe – 21,5 % мас.Ga (№7) мали відповідно максимальну та мінімальну пористість. Зразки зі чистого Fe в умовах експерименту істотно не ущільнювалися, оскільки до і після спікання мали пористість близько 10 %.

Пряма залежність об’ємного розширення спечених зразків від вмісту Al в матеріалі є доволі типовим явищем для матеріалів подвійної системи Fe-Al. Основні механізми, що спричиняють «розпушення» матеріалів Fe-Al під час їх спікання, дотепер залишаються предметом наукової дискусії. Вважається, що енергія, що швидко виділяється під час синтезу інтерметалідів, спричиняє до суттєвих механічних та термічних напружень в матеріалі. Крім того, велика різниця температур плавлення Fe та Al вказує на велику різницю у швидкостях

зустрічної дифузії і формування надлишкової пористості через прояв ефектів Кіркендалла та Френкєля [113, 116, 117].

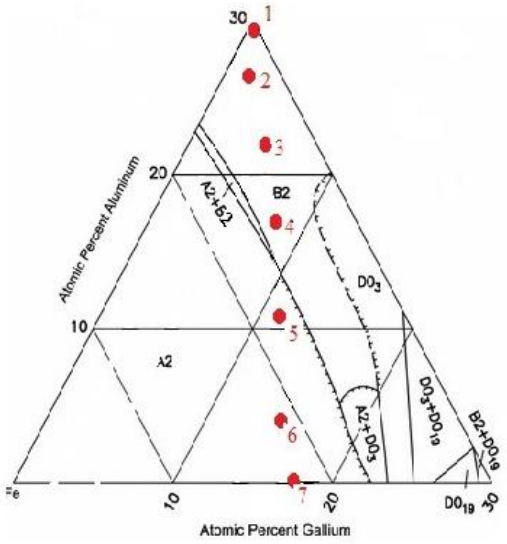


Рисунок 3.15- Ізотермічний переріз концентраційного трикутника фазової діаграми Fe-Ga-Al в області залізного кута при 650 °С [66] з позначенням точок, що відображають склад потрійних сплавів, досліджуваних в даній роботі (див. табл.3.7)

Позитивний вплив Ga на ущільнення матеріалів, ймовірно, пов'язаний з більшим об’ємом рідкої фази та прискоренням дифузійних потоків в системі в його присутності.

Дані РФА отриманих зразків, вказують на те, що основною фазовою складовою усіх зразків є твердий розчин на основі ОЦК-гратки α-Fe (рис.3.17). Розчеплення та розширення піку, розташованому на кутах відбиття від площин (200) в спектрах зразків подвійного та потрійного складу, що містять Ga (№ 2-7, див.табл. 3.8). вказують на формування області сумісного існування А2 та В2-структур. Це відрізняється від даних ([66]), згідно яких досліджувана нами область концентраційного трикутника системи Fe-Ga-Al містить тільки А2-фазу в інтервалі температур до 800 °С.

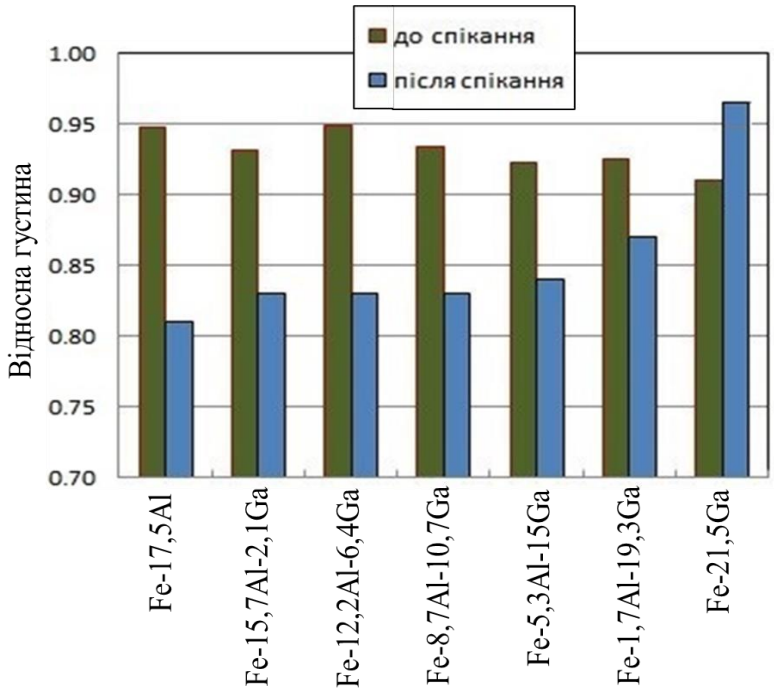


Рисунок 3.16 - Рисунок 3.16 – Ступінь ущільнення зразків залежно від їх складу.* Кольорову діаграму див. на електронній версії

Розрахунки параметру гратки твердого розчину в структурі матеріалів різного кладу проводили за формулою (3.2.), використовуючи дані РФА міжплощинних відстаней в напрямку (200) (табл.3.8).

Таблиця 3.8 – Період гратки твердого розчину на основі ОЦК-гратки Fe в структурі зразків залежно від їхнього складу

Склад зразків, % мас. (№ зразку)	Міжплощинна відстань в напрямку (200), d(A)	Період гратки, a(A)
Fe	1,4332	2,8664
Fe-17,5Al (1)	1,4503	2,9006
Fe-15,7Al-2,1Ga (2)	1,4488	2,8976
Fe-12,2Al-6,4Ga (3)	1,4505	2,9010
Fe-8,7Al-10,7Ga (4)	1,4509	2,9018
Fe-5,3Al-15Ga (5)	1,4509	2,9018
Fe-1,7Al-19,3Ga (6)	1,4548	2,9096
Fe-21,5Ga (7)	1,4553	2,9106

Розрахунки показують, що при поступовому заміщенні атомів Al на атоми Ga в матеріалі параметр а(А) дещо знижується (склад Fe-15,7Al-2,1Ga), а потім стабілізується на рівні, вищому ніж а(А) для чистого Fe (зразки 3-5, див. табл.3.8), але потім знову збільшується, досягаючи максимального рівня в матеріалі подвійного складу з Ga (склад Fe-21,5Ga). Немонотонні зміни параметру гратки, можливо обумовлені появою В2-фази в структурі отриманих матеріалів (див. рис.3.17). В спектрах зразків, що містять Al виявлений пік, який за розташуванням збігається з лінією максимальної інтенсивністю карбідів типу $Fe_3AlC_{0,5...0,69}$ (МАТН! карт.00-029-0044; 00-003-0965). Ці сполуки утворюються при використанні графітових ємностей, під час спікання матеріалів Fe-Al при 1200 ºС і вище, або при отриманні матеріалів аргоно-дуговим переплавом [119,120].

Інтенсивність рефлексів, що ймовірно належать до спектру потрійного карбіду заліза та алюмінію, зменшується із поступовим заміщенням алюмінію ґалієм в матеріалі, і вже в спектрі зразка подвійного складу Fe – 21,5Ga, рефлекси карбідів відсутні. У зв'язку з цим, необхідно відзначити, що на поверхні зразків після спікання спостерігалася переривчата тонка чорна плівка, яка була явно більшою на зразках, що мали у складі Ga в достатній кількості (склади Fe-1,7Al-19,3Ga та Fe-21,5Ga). Плівка відносно легко відокремлюється від поверхні зразків, що дало можливість провести рентгенівський аналіз її складу. РФА показав, що плівка містить переважно вуглець (в межах чутливості методу інших елементів в складі плівки не виявлено).

Аналогічний ефект формування плівки на поверхні зливків був нами відзначений при отриманні лігатури Fe-Ga шляхом сплавлення в графітових тиглях елементів Fe і Ga при 1300 ºС в нейтральному середовищі Ar (див. п.3.1). Накопичення вуглецю у вигляді плівки на поверхні сплаву вказує на можливий існуючий вплив Ga на карбідоутворюючі властивості заліза. Це питання потребує подальших досліджень.

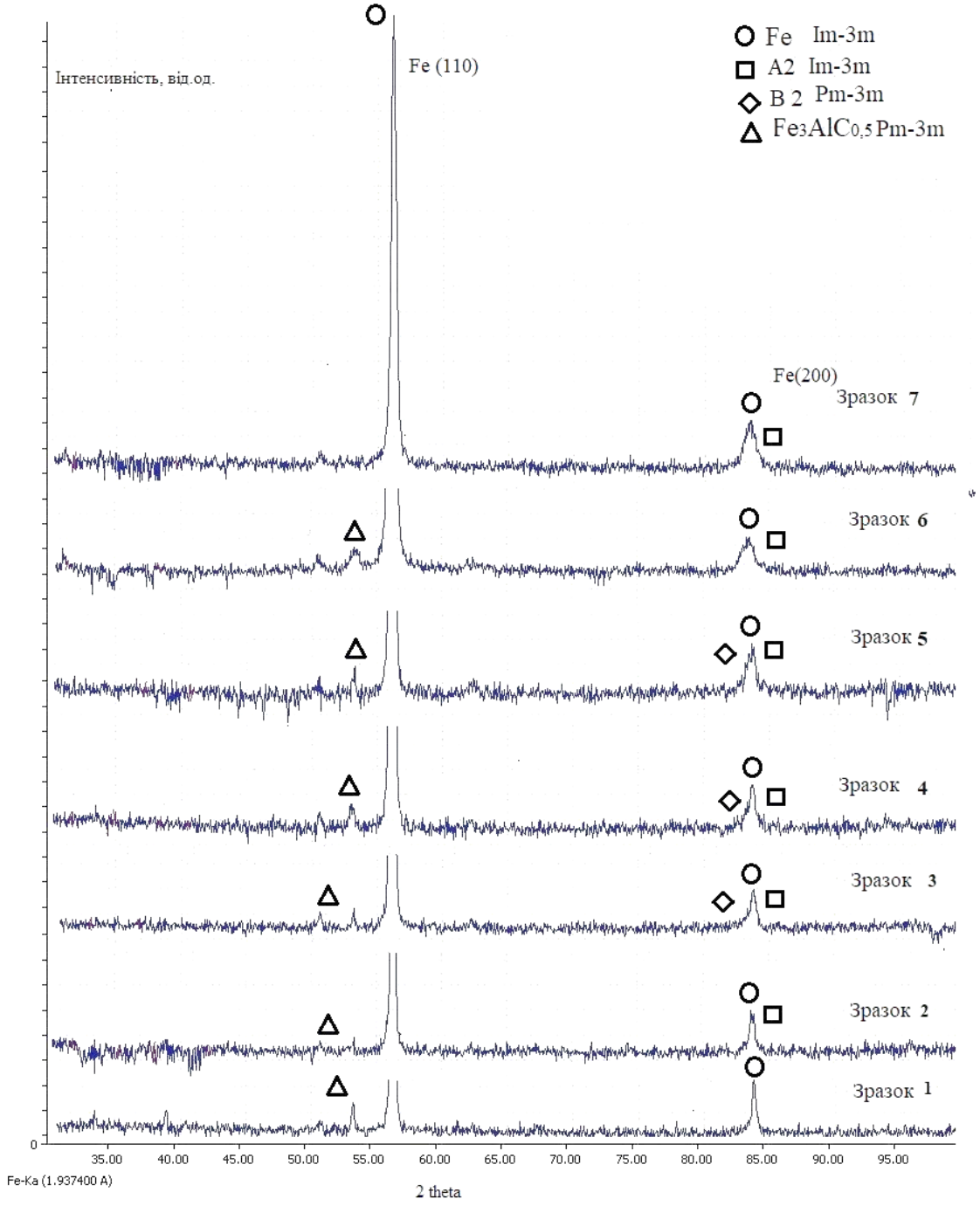
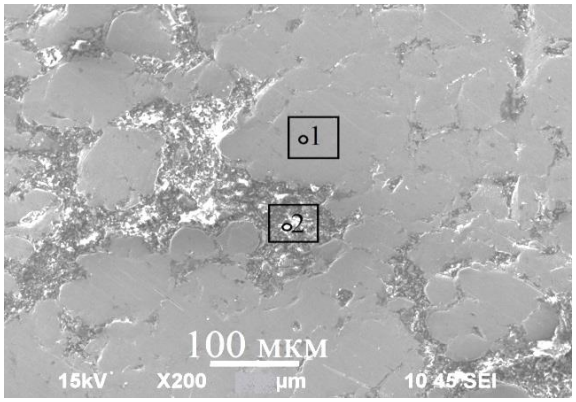


Рисунок 3.17 - Діфрактограми зразків в залежності від складу матеріалу (% мас.): 1- Fe-17,5Al; 2-Fe-15,7Al-2,1Ga; 3-Fe-12,2Al-6,4Ga; 4-Fe-8,7Al-10,7Ga; 5-Fe-5,3Al-15Ga; 6-Fe-1,7Al-19,3Ga; 7-Fe-21,5Ga

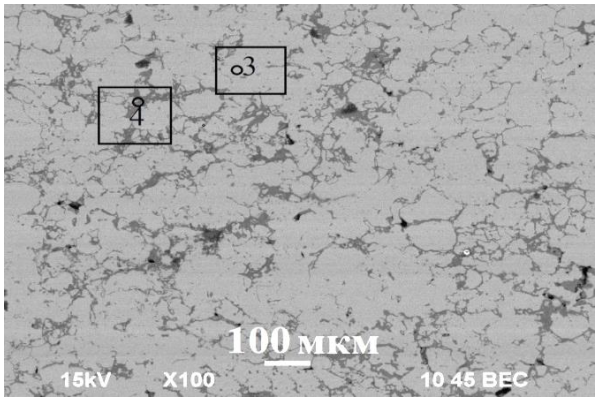
РСМА структури зразків дає можливість для уточнення даних, отриманих методом РФА щодо розподілу компонентів в структурі сплаву. Для встановлення характеру розподілу компонентів склад кожної з фаз в визначали

в 7-10 «точках» на різних ділянках шліфа. При варіації концентрації компонентів у фазі кількість «точок» збільшували для визначення діапазону коливань.

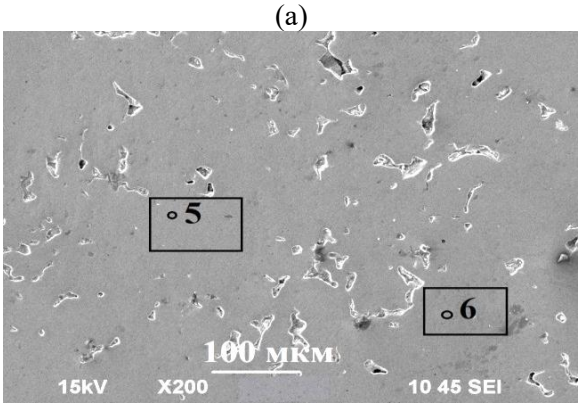
На рис.3.18 представлені найбільш типові ділянки мікроструктури деяких зразків з позначенням окремих місць проведення РСМА, а в табл. 3.8 показані результати кількісного аналізу на цих ділянках.



(а)



(б)



(в)

Рисунок 3.18 – РЕМ-зображення мікроструктури спечених зразків складу (% мас.) Fe-17,5 Al (а), Fe-1,7Al-19,3Ga (б) та Fe-21,5Ga (в) (фото в режимі вторинних електронів)

В структурі зразка подвійного складу Fe-17,5Al, основною складовою, що займає до 80-90 % об. поверхні шліфа, є фаза на основі Fe (див. рис.3.18,а; точка (1) в табл.3.9).

Цей зразок характеризується значною пористістю, тому визначення кількості та складу інших фаз ускладнене. Однак, можна стверджувати, що фазовий склад місць, не зайнятих основною фазою, є доволі однорідним, і крім основних металевих компонентів, включає С і О в значній кількості (див. табл.3.9). Враховуючи дані РФА зразку, згідно яких в спектрі матеріалу

виявлені рефлекси карбідів заліза та алюмінію, можна стверджувати, що це карбіди, утворені під час спікання в результаті взаємодії металів Fe і Al з матеріалом тигля.

Табл. 3.9 – Елементний склад фаз в структурі зразків, визначений методом РСМА

Склад, (% мас.), (№ точки)*	C		O		Fe		Al		Ga	
	% мас.	%, ат.	% мас.	%, ат.	% мас.	%, ат.	% мас.	%, ат.	% мас.	%, ат.
Fe-17,5Al										
(1)	-	-	1,51	4,40	83,56	69,79	14,93	25,81	-	-
(2)	32,95	57,29	16,82	21,95	45,26	16,92	4,97	3,84	-	-
Fe-1,7Al-19,3Ga										
(3)	-	-								
(4)	-	-	0,95	3,32	6,35	76,48	1,56	3,23	21,14	16,96
			0,92	3,20	76,35	76,02	1,70	3,52	21,50	17,26
Fe-21,5Ga										
(5)	-	-	0,81	2,90	76,38	78,36	-	-	22,81	18,74
(6)	-	-	0,84	3,00	76,07	78,03	-	-	23,09	18,97

* Розташування «точок» див. на рис.3.18

РСМА зразків проміжного складу між подвійними сплавами Fe-17,5Al та Fe-21,5Ga показав повну узгодженість з даними РФА. Згідно цих даних основною фазою в структурі цих матеріалів є твердий розчин на основі Fe, в якому розчинені Al та Ga у відповідних пропорціях, крім того, наявні локальні включення фаз, що містять, крім основних металів, вуглець та кисень в значних кількостях (до 40…50 % ат.). Однак, в матеріалах потрійного складу з максимальною кількістю Ga (Fe-1,7Al-19,3Ga) та подвійного складу Fe-21,5Ga, вуглець не виявляється (див. рис. 3.18, б, табл.3.8).

Матеріал подвійного складу Fe-21,5Ga (№7) містить основну фазу на основі Fe доволі однорідного складу, решта площі шліфа займають пори (4-6 % об.), кисень присутній в незначній кількості (див. рис.3.18, в, табл.3.8, точки (5) і (6)). Ці дані цілком узгоджуються з даними РФА зразків цього складу, які не містять рефлексів від інших сполук крім ліній спектру ОЦК-гратки Fe (див. рис.3.17).

Мікротвердість твердого розчину на основі α-Fe знижується з поступовим заміщенням атомів Al на атоми Ga в його складі (рис. 3.19).

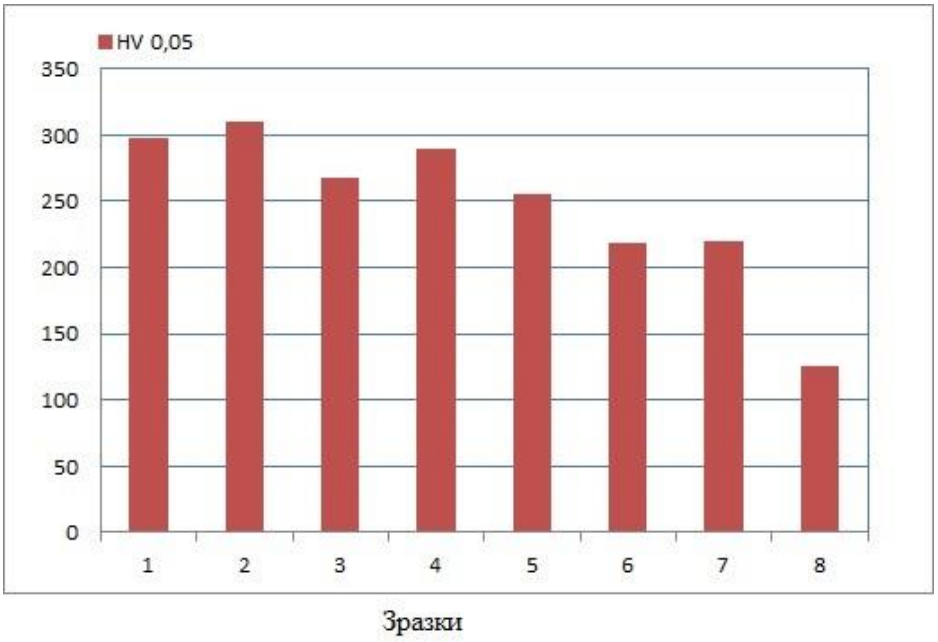


Рисунок 3.19 - Мікротвердість структурної складової (твердого розчину) на основі α-Fe в структурі зразків в залежності від їхнього складу (% мас.): 1-Fe-17,5Al; 2 - Fe-15,7Al-2,1Ga; 3 - Fe-12,2Al-6,4Ga; 4 - Fe-8,7Al-10,7Ga; 5 - Fe-5,3Al-15Ga; 6 - Fe-1,7Al-19,3Ga; 7 - Fe-21,5Ga; 8 - Fe

Мікротвердість зразка з чистого Fe є відчутно нижче діапазону змін цього параметра в зразках подвійного і потрійного складу порівняної пористості. Цей ефект є очікуваним, оскільки розчинення багатьох металів в α-Fe супроводжується його зміцненням [113].

Значення мікротвердості спечених матеріалів (до 220…330 МПа) наближаються до рівня, досягнутого для порошкового матеріалу складу Fe-20% мас.Ga, отриманого з механоактівованої суміші короткочасним високотемпературним спіканням під тиском (360 МПа, [76]).

Визначення твердості зразків за Бринелем через високу чутливість цієї характеристики до пористості зразків, виявилися дещо зниженими, порівняно з результатами, отриманими при вимірюванні мікротвердості за Вікерсом.Так,

твердість за Бринеллем зразків подвійного та потрійного складів № від 1 до 5, що мали пористість на рівні 16-19 %, визначити коректно не вдалося, через суттєву деформацію відбитка індентора. Для зразків з матеріалу Fe-1,7Al-19,3Ga (№6) і для зразків з чистого Fe, що мають порівняні значення пористості (10-13%) цей показник варіюється в межах 83…93НВ, що дещо нижче значень, отриманих при вимірюванні мікротвердості (див. рис.3.19). Водночас з цим, матеріал складу Fe-21,5Ga, що має мінімальну пористість після спікання (2…4 %) характеризується твердістю на рівні 119…123 НВ, і ці значення добре узгоджуються з даними, отриманими в результаті вимірювання мікротвердості за Вікерсом.

Проведені дослідження електроопору ρ спечених зразків показали, що матеріали подвійного та потрійного складу (№ 5-7, див. табл.3.7) характеризуються близькими значення параметру ρ, і змінюються в межах від 55 до 67 мкОм·см, для зразків № 7 та № 5 відповідно. Треба відзначити, що це відповідає середньому рівню електроопору галфенолів складу Fe-17…21 %ат.(21…23 % мас.)Ga, який становить 50…85 мОм·см [8]. Загалом, збільшення електроопору в функціональних матеріалах, що працюють як магнітострикційні, є одною з задач підвищення його ефективності, через зниження затрати на вихрові токи.

Треба відзначити, що піки магнітострікції в матеріалах систем Fe-Ga та Fe-Al співпадають тільки при концентраціях, близьких до досліджуваних нами складів (Fe-20…24% мас.M(M=Ga;Al)). Але поступова заміна галію на алюміній в потрійній системі Fe-Ga-Al робить її більш схильною до недоліків порошкових матеріалів системи Fe-Al («розпушення» при спеканні). Тому, для подальших досліджень були вибрані склади Fe-21,5 % мас.Ga та Fe-19,2Ga-5,3Al, що показали усадку (Fe-21,5 % мас.Ga), або зазнавали несуттєвого росту після спікання (Fe-19,2Ga-5,3Al) (див. рис.3.16).

3.5 Висновки до розділом

Вивчено особливості структуроутворення порошкових сплавів системи Fe-Ga та визначено умови отримання лігатурного сплаву Fe-Ga еквіатомного складу для подальших дослідів з матеріалами системи Fe-Al-Ga.

Досліджено особливості сплавоутворення в системі Al-Ga на модельних сплавах, виготовлених із порошкової суміші із вмістом Ga від 10 до 90 % мас. Встановлено, що проведення термічної обробки при 1000 °С надає можливість отримати матеріали Al-Ga у твердому стані, цілком прийнятні для подальшої технологічної обробки. Отримані матеріали містять твердий розчин на основі ГЦК-гратки Al та орторомбічний кристалічний α-Ga. В спектрах відсутні аморфні дифракційні піки, притаманні напіврідкому за кімнатних температур Ga. Зміни періоду гратки твердого розчину на основі Al при насиченні його Ga, відрізняються більше ніж на порядок від розрахованих за правилом Вегарда величин, що, ймовірно, обумовлено невідповідністю його ізоморфним розчинам.

Вивчено особливості фазо- та структуроутворення в потрійній системі Fe-Al-Ga, в концентраційних областях, збагачених Al та Fe, при спіканні матеріалів в інтервалі температур 800…1200 °С, з використанням як вихідних компонентів порошків Al та Fe та лігатурного сплаву Fe-Ga еквіатомного складу.

Встановлено, що ступінь ущільнення та розподіл фаз у структурі матеріалів Fe-Al-Ga, що містять 90, 70 та 50 % мас. Al, залежить від складу та температури спікання. Для матеріалів, з 90 % мас.Al спікання при 800 °С забезпечує практично безпористий стан (1…2 % пор). Основою структури зразків є твердий Al-розчин з Ga, інтерметаліди мають переважно подвійний склад, близький до Al_3Fe. Для матеріалів, отриманих з сумішей, що містять 70 та 50 % мас.Al, характерним є різке уповільнення усадки припід час спікання - після спікання при 1200 °С пористість зразків становить 1..2 %. Доля інтерметалідів в структурі зростає до 50…65 та 70-85 % об. відповідно. Підвищення температури приводить до насичення Al-розчину (до 9 % ат Ga) та

формування інтерметалідів потрійного складу $Al_{2,3...3,5}$(Fe, Ga). Надлишок компонентів утворює твердий розчин на основі орторомбічної гратки α-Ga, у вигляді дисперсних вторинних включень в матриці.

В залежності від температури спікання та складу інтерметалідів їх мікротвердість змінюється від 1,3..4,3 ГПа (800 °С) до 5,3..6,3 ГПа (1000 і 1200 °С), що, відповідає рівню твердості подвійного інтерметаліду $FeAl_3$. Мікротвердість матричного твердого розчину корелює зі ступенем ущільнення матеріалу і з підвищенням температури спікання збільшується з 0,31 (800 °С) до 0,43 ГПа (1200 °С). Матеріал, отриманий з суміші з 90 % мас.Al, при спіканні при 800 °С характеризується максимальною твердістю за Бринелем. Цей показник становить 463 HB/5/613/30 і дорівнює рівню твердості дуралюмінів та інших алюмінійвмісних сплавів у здеформованому стані (див. ДСТУ ISO 209-1-2002). Подальше підняття температури спікання призводить до зменшення твердості до 267 HB/5/613/30, що обумовлено «загрубленням» структури.

Проведені експерименти, що мали за мету дослідити конкуруючий вплив Al та Ga на структуро- та фазоутворення матеріалів на основі Fe в високотемпературній області при сумарній кількості легуючих компонентів 17,5….21,5 % мас. В умовах експерименту спостерігається зменшення ефекту «розбухання» спечених зразків з збільшенням кількості Ga в них, та максимальне ущільнення зразків подвійного складу Fe-21,5 % мас. Ga. В структурі зразків потрійного складу є області сумісного існування А2 та В2-структур. Це відрізняється від даних інших дослідників, які вважають, що в даному інтервалі концентрацій аж до температур до 800 °С існує тільки А2-фаза. При поступовому заміщенні атомів Al на атоми Ga в матеріалі період гратки твердого розчину на основі Fe, досягає максимального рівня в матеріалі подвійного складу Fe-21,5 % мас.Ga. Немонотонні зміни параметру гратки, ймовірно, обумовлені появою В2-фази в структурі отриманих матеріалів. Крім того, в структурі матеріалів потрійного складу наявні карбіди $Fe_3AlC_{0,5...0,69}$. За даними РФА та РСМА кількість карбідів зменшується при заміщенні алюмінію

ґалієм, а в матеріалі Fe-21,5 % мас.Ga потрійні карбіди не виявляються. Мікротвердість твердого розчину змінюється в межах 220…330 HV, знижуючись з поступовим заміщенням атомів Al на атоми Ga в структурі матеріалів.

Розроблені технологічні схеми отримання матеріалів систем Fe-Ga, Al-Ga та Al-Fe-Ga, можуть бути використані для введення галію при виробництві композиційних матеріалів різного функціонального призначення.

З отриманих в дослідних умовах лігатурних сплавів найбільш технологічним з точки зору порошкової металургії є сплав Fe-55 % мас.Ga, який був використаний в подальших дослідженнях закономірностей впливу галію на фазо- та структуроутворення матеріалів на основі Fe , легованого Ga та Al , або металоподібними високомодульними сполуками титану (TiC, TiN, TiB_2).

РОЗДІЛ 4 ТЕРМІЧНИЙ СИНТЕЗ КАРБІДІВ І БОРИДІВ В СИСТЕМАХ Fe-Ti-C(B_4C), (Fe-Ni)-Ti-C(B_4C) ТА (Fe-Ga)-Ti-C(B_4C)

Основою галфенолів є твердий розчин на основі заліза, одним з ефективних методів зміцнення якого є введення до його складу дисперсних тугоплавких частинок, інертних до залізної матриці [90]. Зокрема, в технології отримання таких матеріалів найчастіше використовують карбіди, нітриди та бориди титану, що відносяться до металоподібних тугоплавких сполук, і мають високу твердість, модуль пружності та корозійну стійкість, в поєднанні з відносно низькими значеннями електроопору [91].

Водночас з цим, в літературі присутні окремі публікації, що містять результати позитивного впливу на магнітострикційні та механічні характеристики монокристальних ґалфенолів складу Fe-(16…23)% ат.Ga при їх допуванні елементами C, B, або N [98,99].

Зважаючи на наведене, метою нашої роботи є дослідження можливості отримання полікомпонентних лігатурних сплавів для легування галієм, бором та вуглецем з одночасним зміцненням залізовмісної матриці високомодульними металоподібними сполуками тітану, що утворюються in-situ в результаті термічного синтезу порошкових брикетованих сумішей.

При використанні промислової технології порошкових сплавів, що включає введення у вихідну шихту елементарних порошків титану, вуглецю та карбіду бору, не вдається реалізувати весь потенціал можливостей зміцнення цих матеріалів. На відміну від цього традиційного методу, шихтування елементарних порошків титану, вуглецю та карбіду бору, має забезпечити синтез карбідів титану з високим вмістом вуглецю in-situ під час спікання, утворення боридів титану, когерентних з матричною фазою та, водночас з цим, формування дрібнодисперсної рівномірної структури матричної фази за рахунок зниження температур спікання (Додаток Г).

Також досліджено закономірності впливу на термічний синтез легуючих компонентів Ni, як і Ga, які є класичними складовими магнітострікційних матеріалів (галфеноли, нікелеві та нікелькобальтові ферити [11]). До того ж, ці метали не взаємодіють з C та B [123], і очікується, що їх введення має покращити властивості твердого розчину на основі Fe, прискорюючі процеси синтезу карбідів та боридів титану.

4.1 Термічний синтез карбідів і боридів в залізовмісних матеріалах

4.1.1 Термодинамічний аналіз реакцій в системі Fe-Ti-C та Fe-Ti-B_4C

В наших дослідах матеріали систем **Fe-Ti-C та Fe-Ti-B_4C** розглядалися як модельні для порівняння і вивчення впливу Ga і Ni на процеси синтезу високомодульних сполук титана в цих системах.

Процеси фазо- і структуроутворення в системах Fe-Ti-C та Fe-Ti-C-B мають складний характер, враховуючі її багатокомпонентність та різноманітність продуктів хімічної взаємодії в відповідних подвійних системах. В подвійній системі $Ti - C$ існують 2 евтектичні перетворення та карбід (рис.4.1).

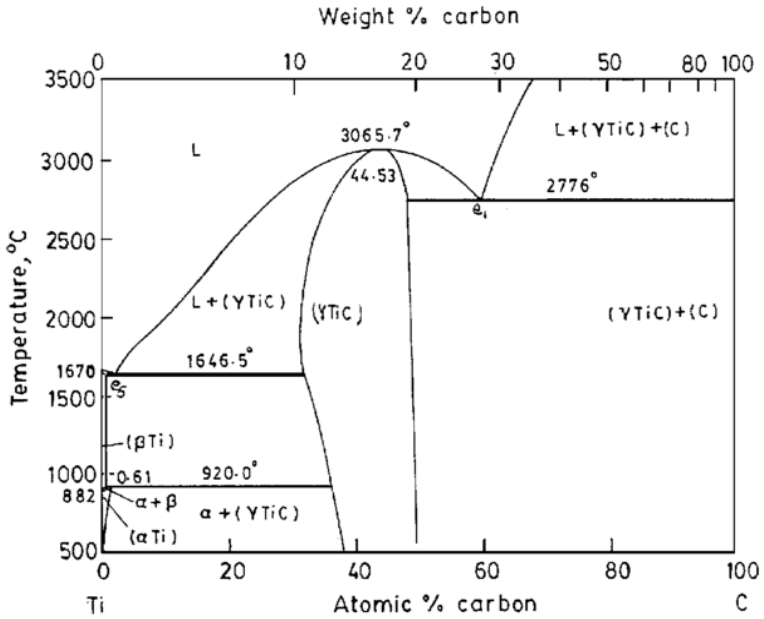


Рисунок. 4.1. Діаграма фазового стану Ti-C [59]

В загалом, розчинність вуглецю в обох модифікаціях титану є низькою, зокрема, в α-Ti - не перевищує 0,4 % ат., в β-Ti – збільшується до 0,55 % ат.(при 1670 °С). Але вважається, що концентрація вуглецю в титані збільшується в присутності кисню і азоту, чим і пояснюється значний розбіг даних в різних джерелах [124].

Карбід характеризується широкою областю гомогенності, з нижньою границею розчинності за температури першої евтектики (при 1645 °С), близькою до $TiC_{0,47...0,49}$, та верхній межі за температури другої евтектики (2776 °С) , близькою до $TiC_{1,0}$, який вважається цілком стехіометричним складом..

В подвійній металевій системі Fe-Ti існують широкі області взаємної розчинності компонентів при температурах вищих за 600 °С на базі граток α-Fe та β-Ti модифікацій відповідно (рис.4.2, а).

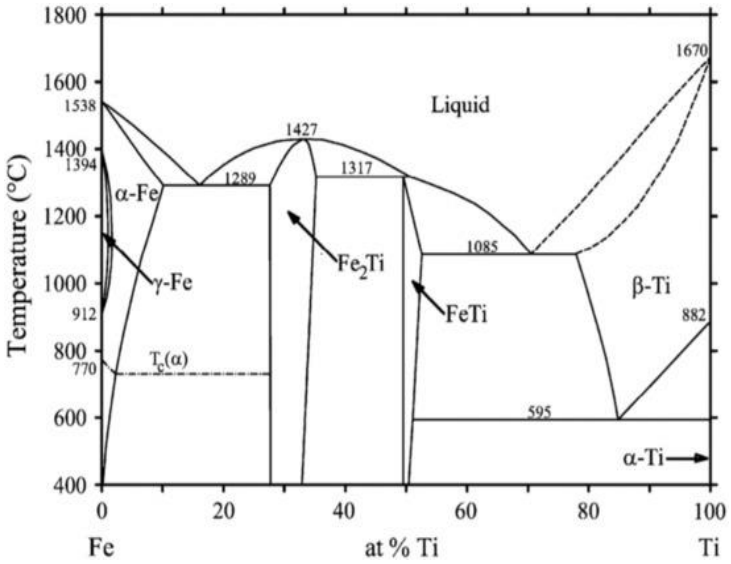


Рисунок 4.2. Діаграма фазового стану Fe-Ti [125]

У зв'язку з цим, нами проведені розрахунки на базі температурних залежностей парціальних тисків та активностей Ti та C для карбідів титану різної стехіометрії, за методикою [95] .

Результати обчислень показали, що в інтервалі температур 1100-1500 °C (1173-1773 К) стехіометричний карбід TC характеризується найбільш від'ємними значеннями ΔG^0_T, що вказує на високу ймовірність його утворення в системі Ti-C (рис.4.3).

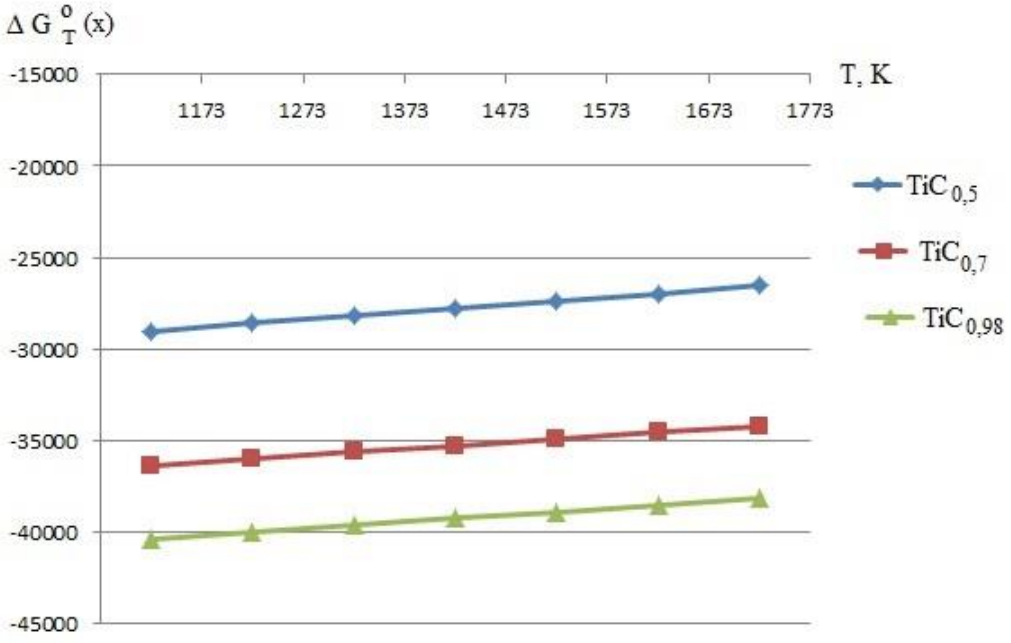
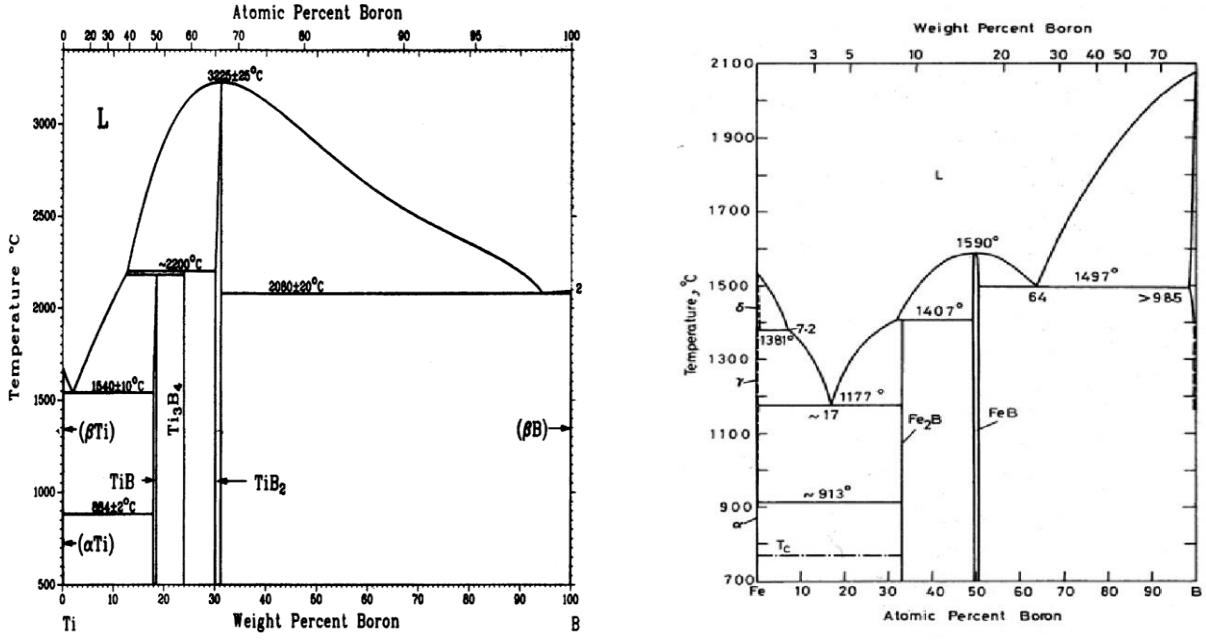


Рисунок. 4.3. Температурна залежність ΔG^0_T для карбідів титану різної

стехіометрії, розраховані за методикою [95]

Хімічна взаємодія між елементами в системах Ti-B і Fe-B характеризується наявністю евтектичних та перитектичних реакцій і існуванням боридів постійного складу (рис.4.4).



(а) (б)

Рисунок 4.4. Діаграми Ti-B (а) і Fe-B (б) [126]

На відміну від подвійних систем, які детально визначені в широкому інтервалі температур, потрійні системи Fe-Ti-C та Fe-Ti-B є менш дослідженими з точки зору фазових рівноваг.

В рівноважній потрійній системі Fe-Ti-C виявлені α- та β-тверді розчини Ti та Fe, інтерметаліди FeTi (ОЦК-гратка з можливою надструктурою) і Fe_2Ti (фаза Лавеса) та карбідна фаза TiC [95]. В роботі [127] показано, що підвищення концентрації вуглецю в системі веде до утворення карбіду заліза Fe_3C (цементит), і надлишкового вільного вуглецю не спостерігається.

Квазібінарний перетин Fe-TiC є діаграмою простого евтектичного типу з проходженням реакції P (рідина)= γ-Fe+ TiC при 1450 °C [128].

Проведено порівняльний аналіз усіх можливих реакцій між компонентами в системі Fe–Ti–B_4C. Значення зміни енергії Гіббса (ΔG) в залежності від температури були розглянуті для наступних реакцій:

$8/9Fe + 1/9B_4C = 4/9Fe_2B + 1/9C$ (4.1)

$4/5Fe + 1/5B_4C = 4/5FeB + 1/5C$ (4.2)

$2/3Fe + 1/3Ti = 1/3Fe_2Ti$ (4.3)

$1/2Fe + 1/2Ti = 1/2FeTi$ (4.4)

$3/4Ti + 1/4B_4C = 1/2TiB_2 + 1/4TiC$ (4.5)

$5/6Ti + 1/6B_4C = 2/3TiB + 1/6TiC$ (4.6)

$2/3\ Fe_2B + 1/3Ti = 4/3Fe + 1/3TiB_2$ (4.7)

$2/3FeB + 1/3Ti = 2/3Fe + 1/3TiB_2$ (4.8)

$2/3\ Fe_2Ti + 1/4\ B_4C = 3/2\ Fe + 1/2TiB_2 + 1/4TiC$ (4.9)

$2/3\ FeTi + 1/4\ B_4C = 3/4\ Fe + 1/2TiB_2 + 1/4TiC$ (4.10)

Параметр ΔG розраховували для діапазону від 500 до 1500 °С, результати розрахунків представлені на рис. 4.5. Як ми бачимо, значення ΔG в діапазоні температур від 500 до 1500 °С для усіх вище перерахованих реакцій (4.1-4.10) від'ємні, що вказує на термодинамічну ймовірність їх протікання. Серед цих реакцій найбільш вірогідною є реакція (4.5) – утворення TiC та TiB_2 при безпосередній взаємодії компонентів Ti та B_4C, оскільки ΔG для неї має найбільше за модулем значення. Крім того, з великою вірогідністю можливо проходження реакцій (4.10), (4.6 та 4.9), тобто взаємодія інтерметалідів FeTi , Fe_2Ti та чистого Ti з B_4C з утворенням боридів TiB_2 і TiB, та карбіду титану TiC. Отримані данні узгоджуються з результатами розрахунків, проведених в [130], де досліджували особливості фазо- та структуроутворення в системах Ti-B-Al- (N,C). Автори показали, що є висока ймовірність формування бориду титану TiB в багатокомпонентних системах, шляхом утворення проміжного бориду Ti_2B (рис.4.6).

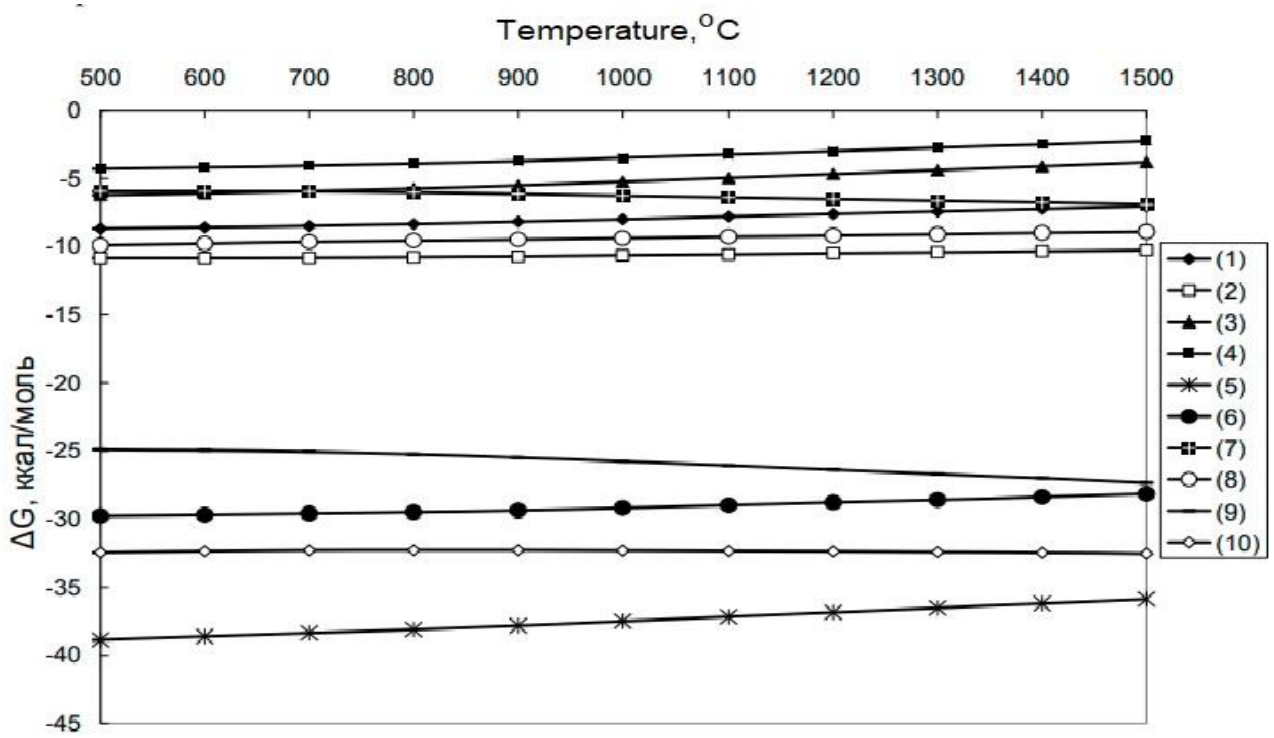


Рисунок. 4.5. - Зміни вільної енергії Гіббса Δ G залежно від температури при проходженні реакцій (4.1)-(4.10)

Результати розрахунків вказують на принципову можливість утворення карбідів і боридів в системі Fe-Ti-C(B) в результаті термічного синтезу in-situ в процесі спікання елементарних порошків.

4.1.2 Експериментальні дослідження особливостей фазоутворення при термічному синтезі матеріалів системи Fe-Ti-B_4C

Термічний синтез матеріалів, зокрема, один з його різновид - високотемпературний самопоширюваний синтез (ВСС), полягає в тому, що під час нагрівання ініціюється екзотермічна реакція взаємодії між частинками порошків, що дозволяє генерувати значну кількість тепла для поширення фронту фізико-хімічних перетворень, утворюючи продукти синтезу [132].

Реакція синтезу карбіду титану є типовою для ВСС- процесу, оскільки характеризується значним тепловиділенням:

$$Ti + C \rightarrow TiC + Q,$$

де $T_{ад}$ – температура продукту реакції в адіабатичних умовах; T_0 – початкова температура реагентів; c – теплоємність продукту; Q – тепловий ефект реакції, Q = 3480 кДж/кг, $T_{ад}$ = 3290 К, T_o = 300 К, ($T_{ад}$ = To + Q/c),

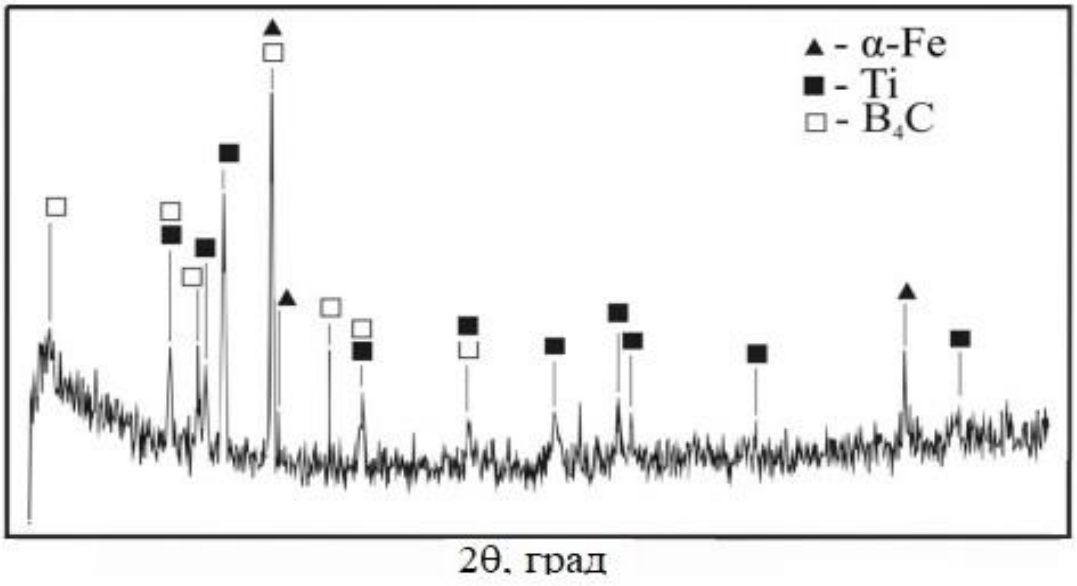
Проходження ВСС-процесу у суміші елементарних порошків залежить від багатьох факторів і є процесом, який складно контролювати [133]. Для визначення оптимальних умов синтезу карбідів і боридів виготовляли модельний сплав складу (% мас.): 20Fe - 64Ti - B_4C з порошків металів та карбіду бору, використовуючи метод «плавкого» затвору, що не потребує проточних захисних середовищ [134]. Методики приготування суміші, її компактування та спікання представлена в п. 2.2.4.

При температурі 1000 °С зразки практично не спікаються, мають пухку губчату структуру, і легко руйнуються. Підвищення температури до 1200 °С сприяє суттєвому зміцненню міжчастинкових контактів, які утворилися в ході пошарового горіння під час ВСС-синтезу. Основними продуктами термічного синтезу є TiC, TiB_2 та FeB (рис.4.6).

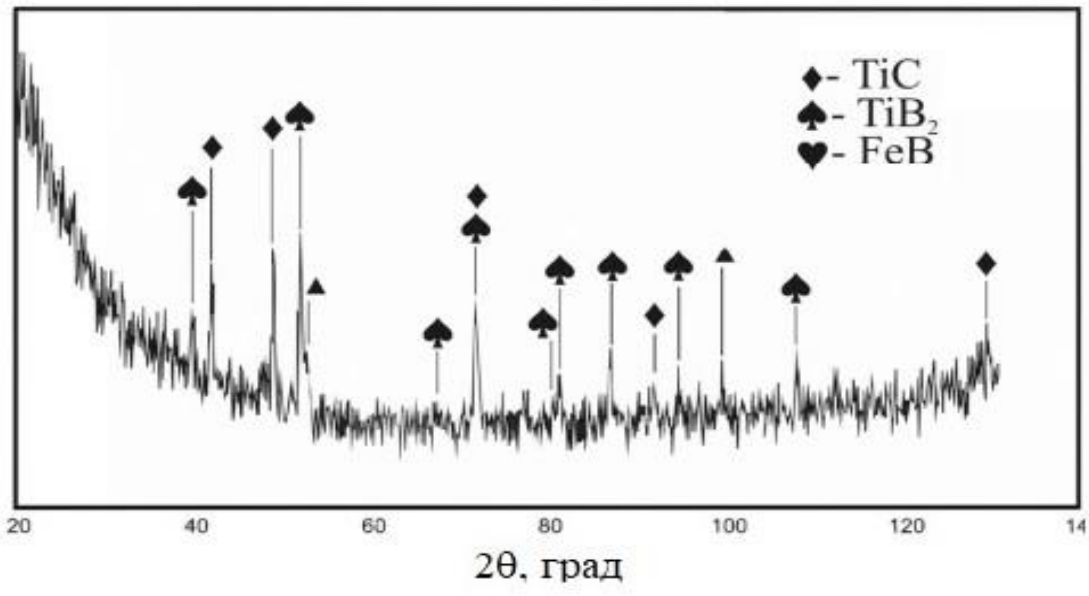
Мікроструктура спеченого матеріалу складається з суміші кристалічних включень мікронного та субмікронного розміру, очевидно, різного природи та походження (рис.4.7). Це різноманіття кристалів, виходячи з даних РФА,

відображає результат взаємодії металевих компонентів з карбідом бору під час спікання, в результаті чого має місце синтез карбідів та боридів на їх основі.

Для ідентифікації хімічних сполук і визначення характеру розподілу компонентів в структурі сплаву на окремих ділянках різних фаз був проведений РСМА (табл.4.1.).

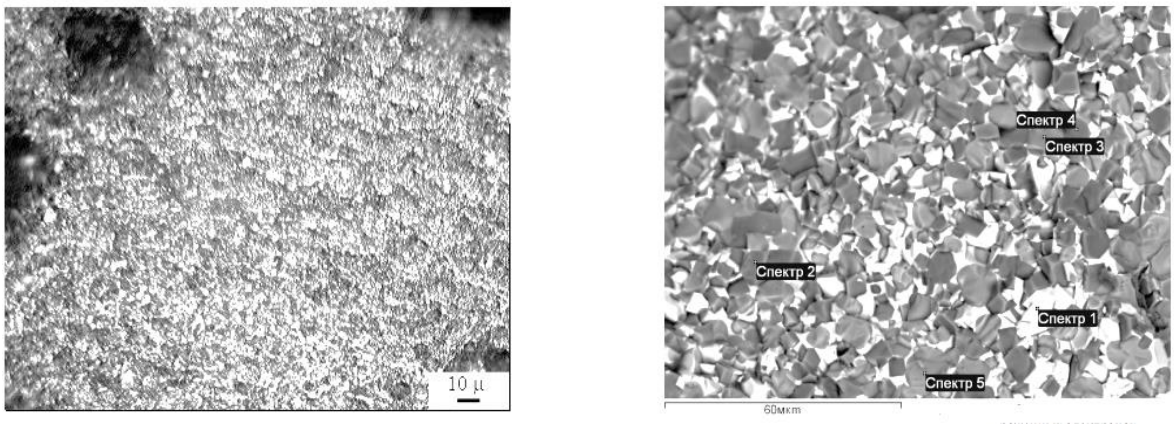


(а)



(б)

Рисунок. 4.6 - Діфрактограми вихідної суміші (а) та спеченого модельного сплаву (б).



(а) (б)

Рисунок 4.7- Мікроструктура спеченого модельного сплаву в оптичному (а) та растрово-електронному зображеннях (б), з позначенням місць проведення РСМА (див. табл.4.1)

Таблиця 4.1. - Елементний склад фаз в структурі модельного сплаву, визначений методом РСМА

№ спектру*	Вміст елементів, % мас.					
	C	Ti	Fe	B	Cr	Si
1	-	35,85	63,74	-	0,18	0,23
2	-	56,17	0,29	43,54	-	-
3	18,38	81,16	0,46	-	-	-
4	-	61,71	0,35	37,94	-	-
5	20,29	79,39	0,32	-	--	-

* місця проведення РСМА див. рис.3.9.

Результати РСМА показали, що в структурі модельного сплаву доволі рівномірно розподілені фази, що містять карбід титану складу, близького до стехіометричного (Ti-20 % мас. C) (спектри 3 та 5 на рис.3.7, в), борід титану (спектри 2,4, рис.4.9, в) та деяку кількість інтерметалідів FeTi та Fe_2Ti (спектр 1, рис.4. 9, в).

Диференційний термічний аналіз порошкової суміші Fe-Ti-B_4C виявив в температурному діапазоні 500-1400 ºС як екзотермічні так і ендотермічні ефекти (рис. 4.10). Помірний екзотермічний пік на термограмі, що фіксується

при температурі 1094 °С, може пояснюватися реакцією між Fe та B_4C з утворенням боридів Fe_2B і FeB, активний розвиток якої припадає на 900-1000 °С [136]. В районі температур, близьких до 1200 °С спостерігається екзотермічний пік високої інтенсивності, який, вочевидь супроводжує початок синтезу карбіду титану. В цих умовах ендотермічний ефект при утворенні евтектики за реакцією $Fe\text{-}Fe_2B \leftrightarrow$ Р(рідина) (при 1174 °С), поглинається екзотермічним піком, пов'язаним з синтезом карбіду титану, тому не фіксується на термограмі. Зворотні коливання термічної кривої після екзотермічного сплеску в районі температур 1211-1216 °С, вірогідно, обумовлені перекристалізацією нестехіометричних карбідів титану в карбід більш стабільного стану.

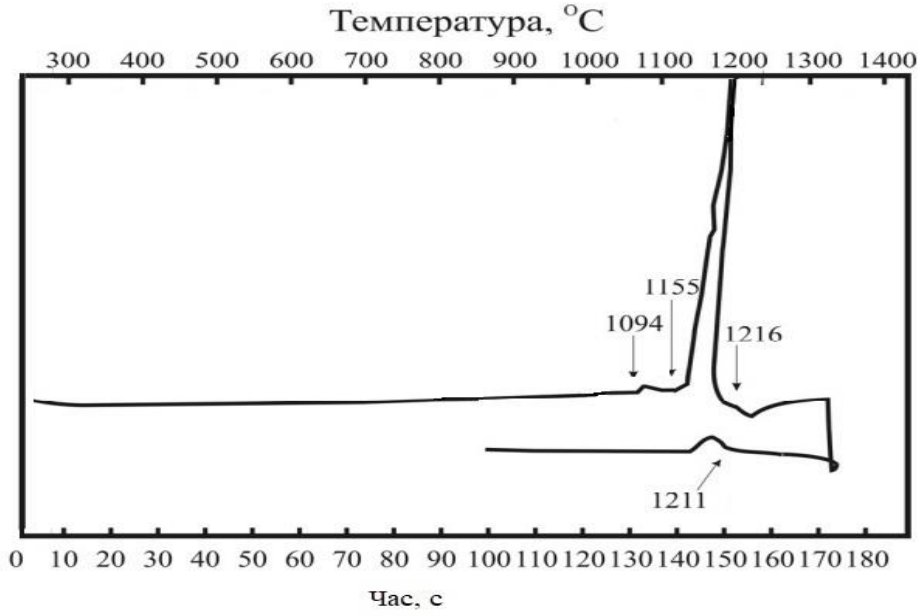


Рисунок 4.8. - Диференційно-термічний аналіз суміші модельного сплаву складу (% мас.): 20Fe-64Ti- B_4C

Виходячи з отриманих результатів аналізу фазового складу та структури модельного сплаву 20Fe - 64Ti - B_4C можна припустити, при нагріві суміші елементарних металевих порошків та карбіду бору має місце термічний синтез карбідів, який включає наступні процеси, що проходять послідовно або паралельно:

- утворення в результаті хімічної взаємодії Fe з B_4C боридів заліза з вивільненням чистого С. Цей процес носить екзотермічний характер і відбувається, судячи з даних термічного аналізу в районі температур, близьких до 1094 °С.

- Утворення в результаті взаємної дифузії Fe та Ti інтерметалідів (в основному, FeTi та Fe_2Ti), формування яких дає можливість проходження евтектичної реакції типу FeTi +Ti $\leftrightarrow$L при температурі 1089 °С.

- синтез карбіду титану при температурах вище 1200 °С за реакцією Ti+C→TiC, що супроводжується значним виділенням тепла. Утворення евтектики, в якій розчиняється вуглець, що вивільнився під час синтезу боридів, та залишковий бор у вільному стані, пришвидшує синтез боридів та карбідів в системі.

4.1.3 Експериментальні дослідження фазо- та структуроутворення в матеріалах системи Fe-Ni-Ti-C(B_4C)

Нікель відноситься до елементів, що покращують змочування карбіду титану, крім того, ві має низький коефіцієнт дифузії в Fe [95, 96]. Особливістю експерименту було те, що замість порошку титану в складі реакційної складової шихти, використовували гідрид титану, що сприяє активації дифузійних процесів і рафінування межфазових границь [137].

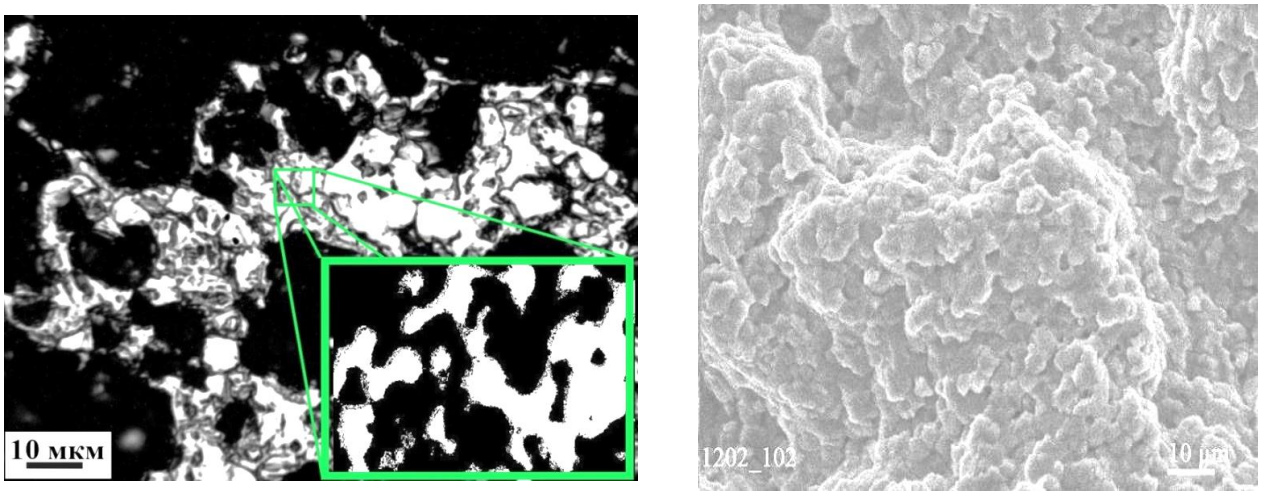
Методика отримання зразків представлена в. 2.2.5, розділу 2. Склад вихідних сумішей, які використовували для отримання зразків для досліджень представлений в табл.4.2.

Після обробки поверхні шліфів сумішшю 50 % розчином плавикової та азотної кислот витравлюється зв'язуюча залізовмісна матрична фаза, і виявляються карбідні частинки, з розмірами, в середньому 10-20 мкм, на поверхні деяких з них спостерігаються прошарки, очевидно, відмінного від основи складу, що чітко видно при обробці фото автоматичним аналізатором «АМИС» (рис.4.9, а). Причини формування таких зон автори роботи [95],

пов’язали з різницею у швидкості розчинення різних компонентів карбіду в розплаві, в результаті чого поверхневий шар, що безпосередньо контактує з розплавом, значно збіднюється вуглецем. На фото поверхні руйнування зразків помітно утворення колоній частинок (рис.4.9, б).

Таблиця 4.2. – Компонентний склад вихідних шихт для синтезу матеріалів системи (Fe-Ni)-(Ti-C)

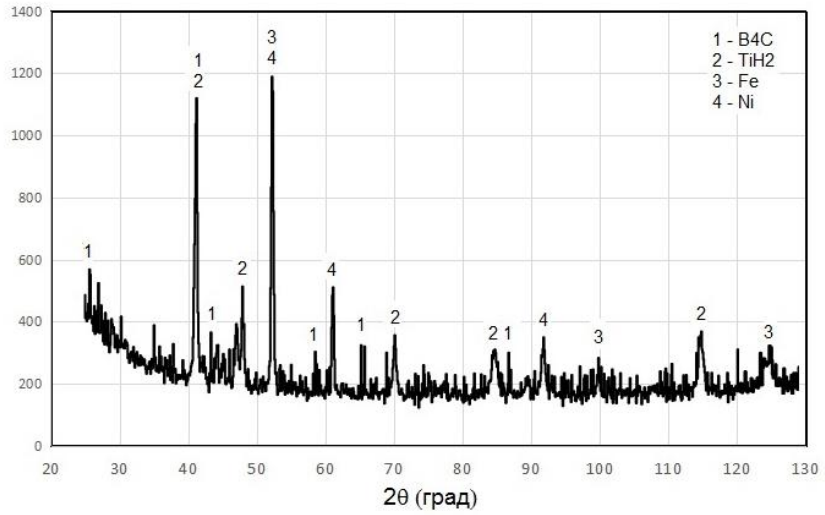
Номер шихти	Вміст компонентів, % мас.			
	Fe	TiH_2	C	Ni
1	20	64	16	-
2	-	64	16	20
3	5	64	16	15
4	10	64	16	10
5	15	64	16	5



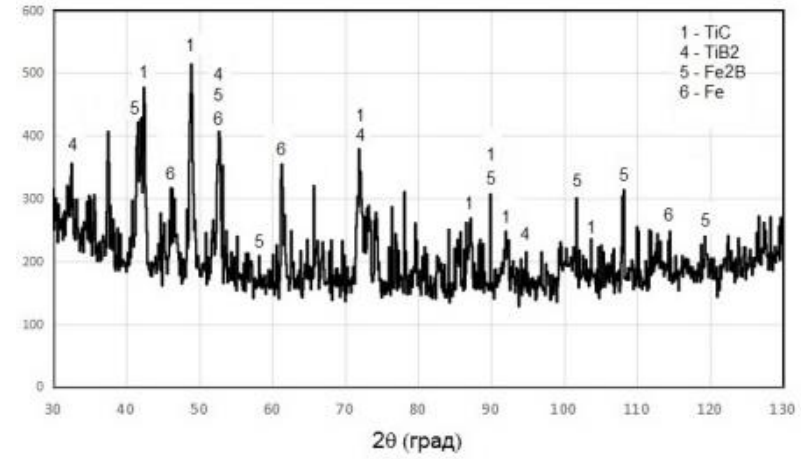
(а) (б)

Рисунок 4.9 – Мікроструктура матеріалу, синтезованого з суміші № 4(див. табл.4.2) (а) та поверхня його зламу (б). (а) – оптика, врізка – після обробки аналізатором зображення «АМИС»); (б) –РЕМ.

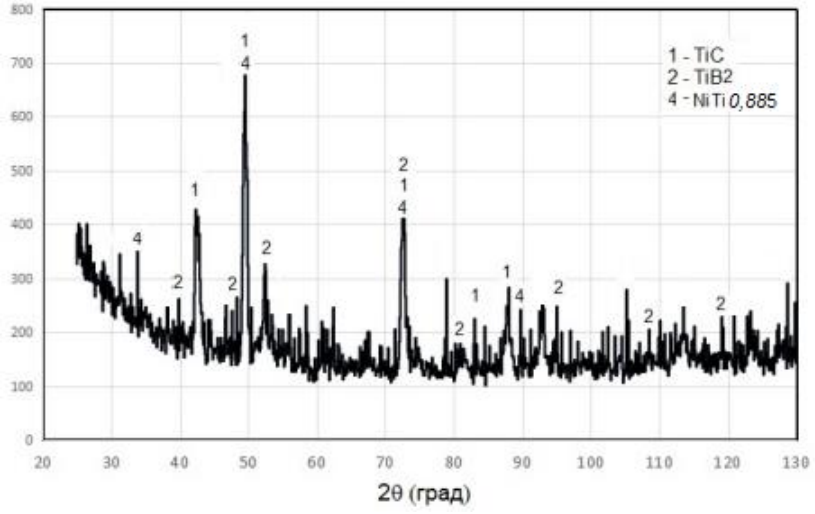
Результати рентгенофазового аналізу зразків, отриманих із сумішей різного складу, показали, що в спектрах найбільш сильними, чітко вираженими є лінії карбіду титану (рис.4.10, а). На дифрактограмах зразків з залізом наявні лінії спектру цементиту (Fe_3C) (рис. 4,10, б).



(а)

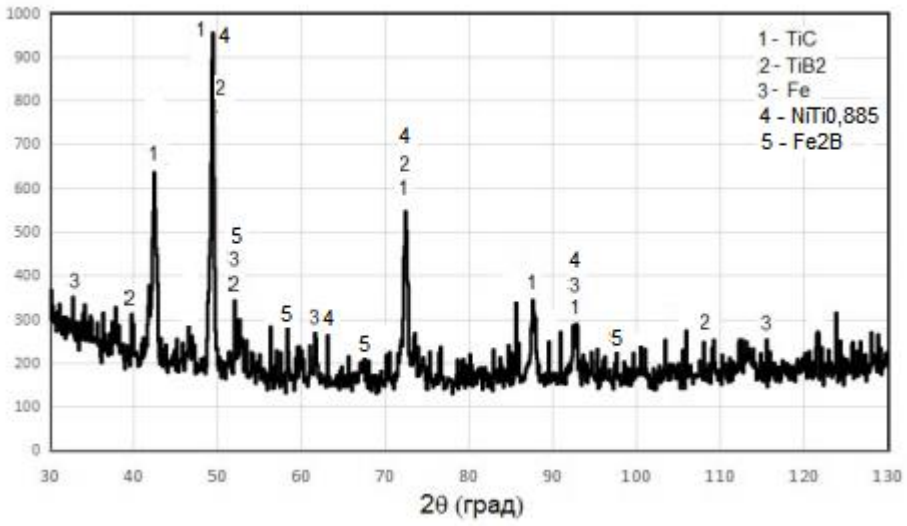


(б)



(в)

Рисунок 4.10. – Дифрактограми вихідної шихти (а) та матеріалів, синтезованих із сумішей складу 20Fe-64TH_2-C (б), 10Fe-10Ni-64TH_2-C (в) та 20Ni-64TH_2-C (г)



(г)

Рисунок 4.10 - Продовження

В матеріалах що містять у своєму складі Ni, крім карбіду титану ідентифікуються також лінії інтерметалідних сполук Ti з Ni (рис. 4, 10, в, г), водночас, самостійних ліній нікелю не виявлено.

Відомо, що карбід титану має широку область гомогенності з варіацією концентрації по вуглецю в межах $TiC_{0,49}$ до TiC_1. Наразі, загально прийнятим вважається, що широка область гомогенності карбіду обумовлена дефектністю підгратки вуглецю [124]. Узагальнюючи данні різних джерел автор [124] відзначив екстремальний характер залежності періоду гратки карбіду від вмісту вуглецю, та залежність параметру гратки від вмісту кисню в матеріалі (рис.4.11).

З метою дослідження впливу вмісту Ni на період гратки карбіду титану в синтезованих матеріалах, проведені оціночні розрахунки за даними РФА по формулі (3.2, див. розділ3). Встановлено, що зі збільшенням вмісту Ni у шихті період гратки карбіду знижується від (рис. 4.12, а). Параметр гратки карбіду титану, розрахований за даними РФА знижується (рис.4.11, а), що згідно [124], відповідає стехіометрії карбіду титану $TiC_{0,61...0,65}$.

Розмір частинок карбідної фази, отриманий з чисельної оцінки даних оптичної мікроскопії, коливається від 0,5 до 16 мкм: максимальні значення

становлять близько 16 мкм для сумішей без нікелю або з 5 % мас. Ni. Зі збільшенням вмісту Ni у суміші до 10-20% мас. максимальний розмір карбідів зменшується і вже не перевищує 6-7 мкм. Це може пояснюватися тим, що аж до температури 1380-1400 °С хімічний потенціал Ti в карбіді менший, ніж у залізовуглецевому розплаві. З цієї причини відсутні умови для дифузії титану в розплав, незважаючи на значну різницю в концентраціях цього елемента в фазах, що контактують [139, 140].

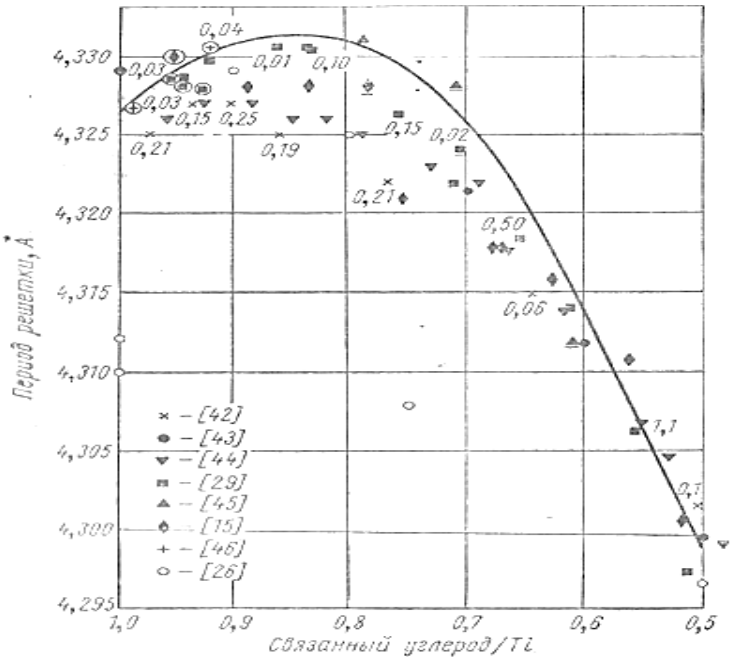
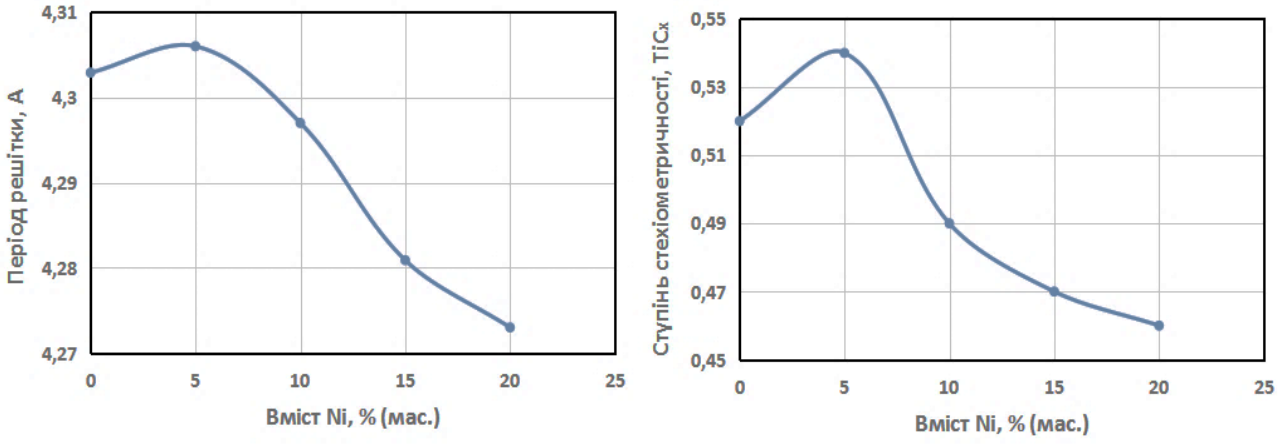


Рисунок 4.11 – Залежність періоду гратки TiC від його складу (поряд з точками вказано вміст кисню, в мас. %) [124]



(а) (б)

Рисунок 4.12. – Період гратки карбіду титану в синтезованих матеріалах систем (Fe-Ni)-(Ti-C) (а) та (Fe-Ni)-(Ti-B_4C) (б) залежно від вмісту Ni у вихідних сумішах

Для досліджень синтезу карбідів в системі Fe-Ni-Ti-B_4C виготовляли зразки з сумішей, склад яких представлений в табл.4.3.

Таблиця 4.3. – Компонентний склад вихідних шихт для синтезу матеріалів системи (Fe-Ni)-(Ti-B_4C)

Номер шихти	Вміст компонентів, % мас.			
	Fe	TiH_2	C	Ni
1	20	64	16	-
2	-	64	16	20
3	5	64	16	15
4	10	64	16	10
5	15	64	16	5

Аналогічно результатам, отриманим для системи Fe-Ni-Ti-C, в синтезованих матеріалах системи Fe-Ni-Ti-B_4C спостерігається помітний рост пресовок, та утворення значної кількості макропор і усадочних раковин, що вказує на складний характер структурних перетворебнь в системі [141-143]. Мікроструктура сплавів складається з рівномірно розподілених, відносно однорідних частинок, розміри яких знаходяться в діапазоні 0,5-5 мкм. В спектрі вихідних сумішей присутні лінії: ОЦК-Fe і ГЦК-Ni, та TiH_2 і B_4C (рис.4.12, а).

Загальним для всіх спечених зразків є присутність карбіду титану, в значній кількості. Крім того, формуються бориди титану та заліза, а в матеріалах, що містять Fe і Ni в достатній кількості, наявні рефлекси ОЦК-гратки Fe, та інтерметаліду складу $NiTi_{0,885}$ (рис. 4.13, б-г).

Розрахунки періоду гратки карбіду залежно від складу синтезованих матеріалів показали тенденцію до зниження його значень у вихідній суміші та зменшення стехіометрії вуглецю в карбіді титану при збільшенні вмісту Ni (рис.4.12, б).

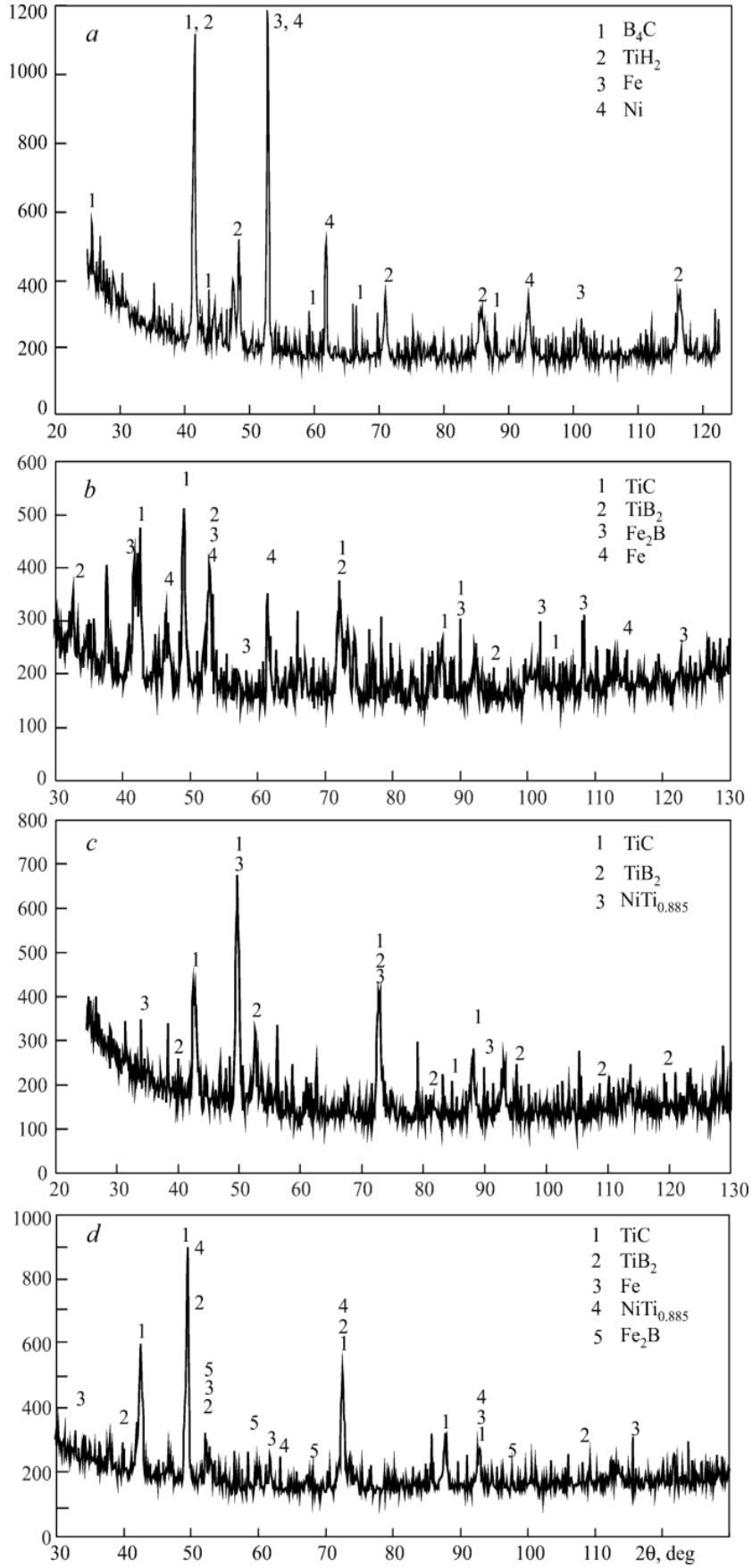


Рисунок 4.13 – Діфрактограми вихідної суміші складу (% мас.):10Fe-10Ni-64TiH$_2$-16B$_4$C (а), та синтезованих матеріалів складу 20Fe-64Ti-16B$_4$C (б), 20Ni-64Ti-16B$_4$C (с) та 10Fe-10Ni-64Ti-16B$_4$C (d)

4.1.4 Експериментальні дослідження структуро- та фазоутворення в системах Fe-Ga та (Fe–Ga)-Ti-C(B_4C)

Для досліджень систем Fe-Ga-Ti-C та Fe-Ga-Ti-B_4C було виготовлено 12 партій сумішей, в складі яких яких частка Fe або лігатурного сплаву (Fe-Ga) змінювалася від 30 до 70 %. Співвідношення двох інших компонентів були постійними, визначеними з розрахунку повного проходження реакцій Ti + C →TiC та Ti +B_4C = TiB_2+ TiC і становили відповідно 80Ti:20C та 72,2Ti:27,8B_4C (табл.4.4).

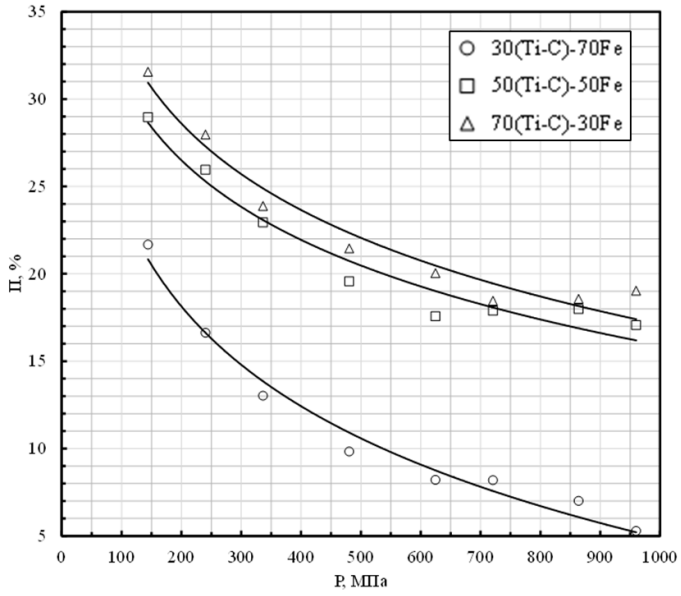
Для визначення здатності сумішей до компактування досліджували зміни пористості пресовок залежно від зусилля пресування (рис.4.14.)

Таблиця 4.4. Склад сумішей для виготовлення зразків

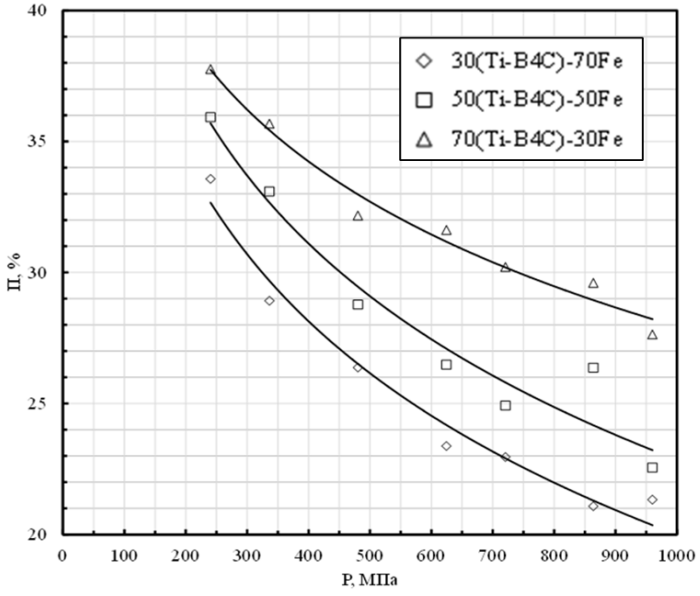
Склад суміші	Вміст компонентів в суміші , % мас.				
	Ti	C	B_4C	Fe	Ga
70Fe-(Ti-C)	24	6	-	70	-
50Fe-(Ti-C)	40	10	-	50	-
30Fe-(Ti-C)	56	14	-	30	-
70Fe-(Ti-B_4C)	22	-	8	70	-
50Fe-(Ti-B_4C)	36	-	14	50	-
30Fe-(Ti-B_4C)	51	-	19	30	-
70(Fe-Ga)-(Ti-C)	24	6	-	31	39
50(Fe-Ga)-(Ti-C)	40	10	-	22	28
30(Fe-Ga)-(Ti-C)	56	14	-	13	17
70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	22	-	8	31	39
50(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	36	-	14	22	28
30(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	51	-	19	13	17

Погіршення пресуємості сумішей зі зменшенням вмісту Fe та лігатури в них ймовірно пояснюється гальмівною дією карбіду бору, кількість яких

відповідно збільшується. Оптимальні зусилля пресування всіх сумішей становили 500 МПа, оскільки подальше підвищення тиску не приводило до суттєвого ущільнення, але при цьому внутрішні напруження в зразках призводили до появи тріщин на їх поверхні після випресовування.

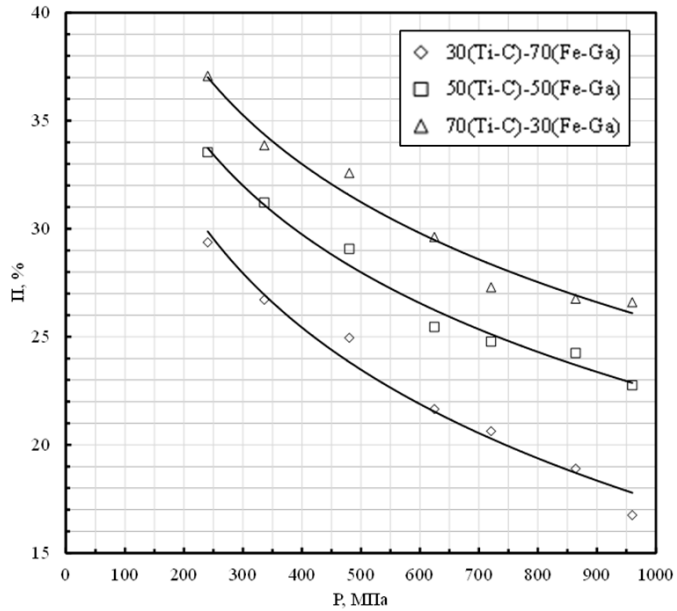


(а)

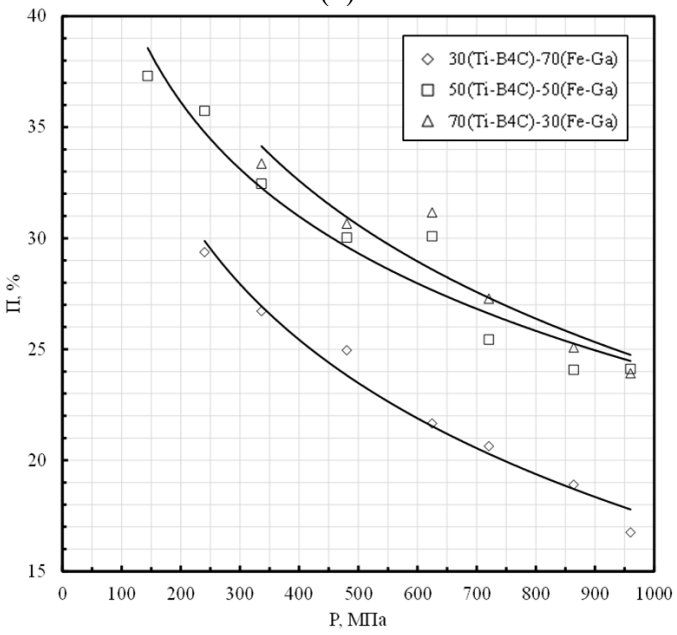


(б)

Рисунок 4.14 - Пористість пресовок, отриманих компактування сумішей з компонентів систем Fe - (Ti - C) (а), Fe -(Ti - B_4C) (б), (Fe-Ga)–(Ti-C) (в) та (Fe-Ga)- (Ti-B_4C) (г) в залежності від зусилля пресування



(в)



(г)

Рисунок 4.14 Продовження

Зміни пористості пресовок від зусиль пресування добре описуються логарифними залежностями (табл.4.5).

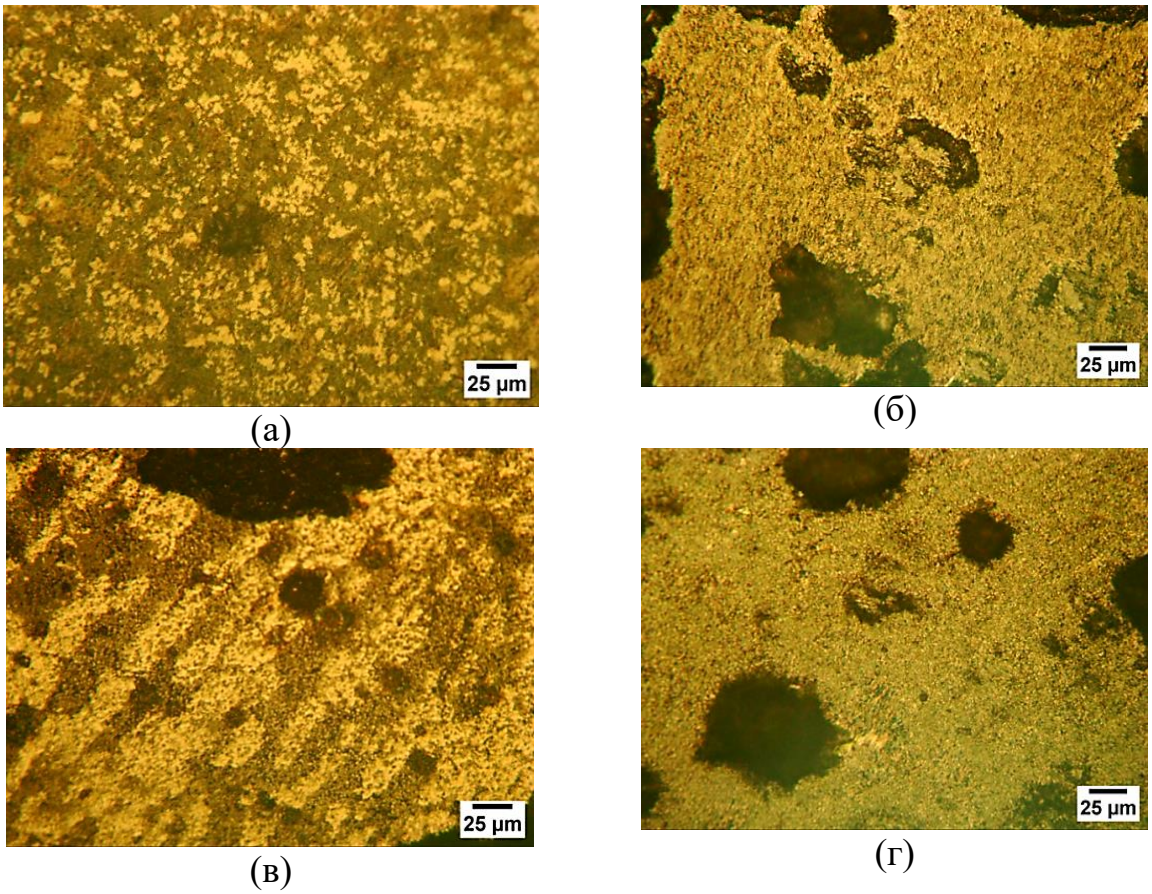
Мікроструктурні дослідження підтверджують інтенсифікацію ВСС–процесу з підвищенням вмісту в зразках Ti та C, які є основними її учасниками. Структура матеріалів, синтезованих із сумішей складу 70Fe-(Ti-C) і 70Fe-(Ti-B_4C) є відносно щільною, і складається з множини дисперсних кристалічних частинок, диспергованих в матричній фазі на основі заліза (рис.4.15, а).

. Таблиця 4.5 - Апроксимація залежностей пористості пресовок від зусиль пресування

Система	П – пористість спресованого брикета, % х - зусилля пресування, МПа
30(Ti-C)-70Fe	П = -8,243ln(x) + 61,807, R^2 = 0,9809
50(Ti-C)-50Fe	П =-6,572ln(x) + 61,32, R^2 = 0,9569
70(Ti-C)-30Fe	П =-7,14ln(x) + 66,43, R^2 = 0,9596
30(Ti-C)-70(Fe-Ga)	П =-8,73ln(x) + 77,733, R^2 = 0,9767
50(Ti-C)-50(Fe-Ga)	П =-7,844ln(x) + 76,738, R^2 = 0,9824
70(Ti-C)-30(Fe-Ga)	П =-7,88ln(x) + 80,206, R^2 = 0,9724
30(Ti-B4C)-70Fe	П =-8,887ln(x) + 81,387, R^2 = 0,9757
50(Ti-B4C)-50Fe	П =-9,006ln(x) + 85,063, R^2 = 0,9464
70(Ti-B4C)-30Fe	П =-6,872ln(x) + 75,411, R^2 = 0,9774
30(Ti-B4C)-70(Fe-Ga)	П =-8,73ln(x) + 77,733, R^2 = 0,9767
50(Ti-B4C)-50(Fe-Ga)	П =-7,434ln(x) + 75,524, R^2 = 0,9374
70(Ti-B4C)-30(Fe-Ga)	П =-8,963ln(x) + 86,294, R^2 = 0,8798

Збільшення долі реакційної складової (Ti-C) у суміші, сприяє активізації ВСС-процесу, внаслідок чого в спечених зразках присутня значна пористість (рис.4.15, в), аналогічна картина спостерігається в матеріалі системі Fe-(Ti-B_4C). Введення в систему легуючої домішки Ga, ймовірно, прискорює розвиток ВСС, через що розміри пор збільшуються, а їхня кількість навпаки - зменшується (рис.4.15, 6, в).

В таблиці 4.6 представлені дані кінцевої пористості синтезованих матеріалів залежно від їхнього складу, оціненої за даними гідростатичного зважування зразків, та розрахунків, проведених за умови повного проходження хімічних реакцій синтезу. Отримані дані добре апроксимуються квадратичними залежностями (табл.4.7).



(а) (б)

(в) (г)

Рисунок 4.15 - Мікроструктура спечених зразків складу 70Fe – (Ti- C) (а), 70(Fe-Ga)-(Ti-C) (б) і 50(Fe-Ga) - (Ti-C) (б) та 50Fe-(Ti-C) (в) і 50(Fe-Ga)-(Ti-C) (г) (травл. $C_6H_3N_3O_7$+3 %HCl)

Відомо, що Ga хімічно не взаємодіє з вуглецем, тому передбачається, що в структурі матеріалів він міститься у складі матричної залізовмісної фази в межах своєї розчинності в ОЦК гратці Fe. Надлишок цього елементу може утворювати, в першу чергу, інтерметалідні фази складу Fe_6Ga_5 та Fe_3Ga_4 [59].

Ці інтерметаліди, наряду із карбідними частинками, рівномірно розподілені в матричній фазі (рис.4,15, г). Водночас з цим, в структурі матеріалів, легованих Ga, частинки карбідних і боридних фаз, в основному, мають значно менші розміри порівняно з частинками в матеріалах без Ga (рис.4.16). Однак, не виключено, що в матеріалах систем Fe-Ti-C та Fe-Ti-B_4C, при легуванні їх Ga, додатковим чинником, що стимулює процеси розчинення є зниження температури виникнення рідкої фази та збільшення її об’єму під час термічного синтезу карбідів.

Таблиця 4.6 - Залежність пористості синтезованих матеріалів від складу вихідної порошкової суміші

Склад	Теоретична густина кінцевого продукту згідно реакції		Гідростатична щільність, г/см3	Пористість, %
	Реакція	г/см3		
30(Ti-C)-70Fe	Ti + C + Fe = TiC(стехіометричний) + Fe	6,67	4,21	37
50(Ti-C)-50Fe		6,06	3,40	44
70(Ti-C)-30Fe		5,55	3,05	45
30(Ti-B4C)-70Fe	Ti +B_4C + Fe = TiC(стехіометричний) + TiB_2 + Fe	6,51	4,27	34
50(Ti-B4C)-50Fe		5,83	2,91	50
70(Ti-B4C)-30Fe		5,2885	2,83	46
30(Ti-C)-70(Fe-Ga)	Ti + C + Fe_xGa_y = TiC(стехіометричний) + Fe_xGa_y	6,02	4,74	21
50(Ti-C)-50(Fe-Ga)		5,66	4,40	22
70(Ti-C)-30(Fe-Ga)		5,34	3,07	42
30(Ti- B4C)-70(Fe-Ga)	Ti +B_4C + Fe = TiC(стехіометричний) + TiB_2 + Fe_xGa_y	5,88	3,79	35
50(Ti- B4C)-50(Fe-Ga)		5,46	2,52	54
70(Ti- B4C)-30(Fe-Ga)		5,09	1,97	61

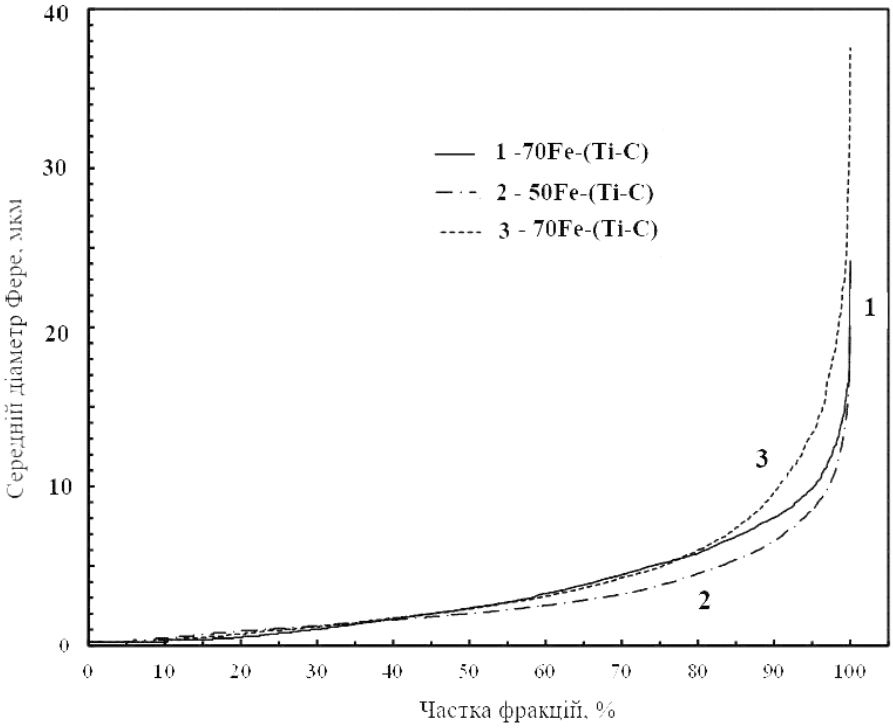
Таблиця 4.7 – Апроксимація залежностей кінцевої пористості синтезованих матеріалів залежно від їхнього складу

Склад	Рівняння для пористості (П) Величина добротності апроксимації (R^2) для (П)
(Ti-C)-Fe	$П = 0,024x^2 - 1,8719x + 55,64$, $R^2 = 1$
(Ti-B4C)-Fe	$П = -0,0135x^2 + 1,9962x - 12,247$, $R^2 = 1$
(Ti-C)-(Fe-Ga)	$П = -0,0075x^2 + 0,9511x + 15,096$, $R^2 = 1$
(Ti- B4C)-(Fe-Ga)	$П = -0,024x^2 + 2,6976x - 24,991$, $R^2 = 1$

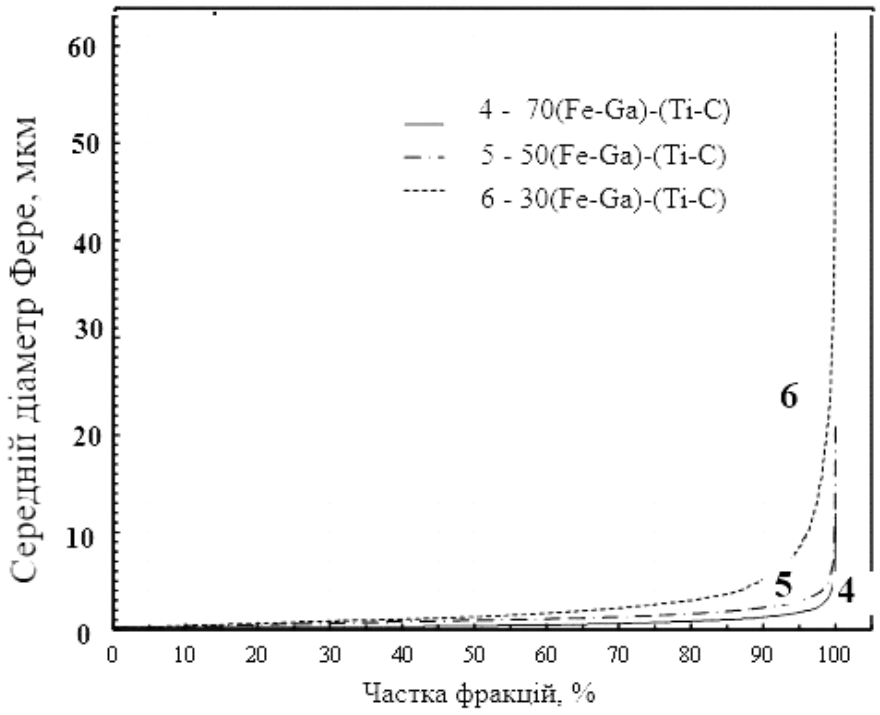
. Аналогічна картина спостерігалася також при синтезі матеріалів системи Fe-Ni-Ti-C, але в меньшій мірі. Диспергування карбідів обумовлено зниженням хімічного потенціалу Ti в розплаві, насиченому легуючим компонентом Ga, та пришвидшенням розчинності атомів цього елементу через виникнення градієнту концентрацій на межі тверде тіло-рідина. Для перевірки даної гіпотези проведений термічний аналіз матеріалів систем Ti-Fe та Ti-Fe-Ga в температурному інтервалі 20-1270 ^{o}C. Досліджували суміші 2-х складів, в яких масове співвідношення порошків Ti до Fe та Ti до лігатурного сплаву Fe-Ga був однаковим і становив 43:57, що відповідає атомарному складу 46Ti-54Fe та 49Ti-24Fe-27Ga відповідно. Методика проведення аналізу та умови отримання зразків для досліджень приведені в.2.4 розділу 2. Результати ДТА та ТГ представлені на рис. 4.17. Отримані данні свідчать, що в обох зразках перший ендотермічний пік спостерігається в районі температур 600 ^{o}C. В подвійній системі Ti-Fe ця температура відповідає реакції евтектоїдного перетворення:αTi+FeTi$\leftrightarrow\beta$-Ti.

Фіксація евтектоідної реакції з утворенням β-Ti розчину з двох фаз – інтерметаліду FeTi та α-Ti, показує, що в обох випадках в твердій фазі має місце утворення інтерметаліду FeTi під час нагріву до зазначеної температури. Наступне фазове перетворення в зразку подвійного складу фіксується при температурі 1080-1100 ^{o}C і відповідає евтектичній реакції: FeTi+β-Ti$\leftrightarrow$L. Різниця в поведінці системи за присутності Ga починає проявлятися за температури 800 ^{o}C. При більших температурах в системі з Ga спостерігається ендотермічний пік, що ймовірно супроводжує появу рідкої фази в значній кількості. Вагові втрати, зафіксовані під час нагріву, вірогідно, пов’язані з використанням технічно чистого Ar.

Таким чином, в даній системі утворюються сприятливі умови для активізації дифузійних процесів та змін хімічного потенціалу компонентів карбіду на межі з розплавом.

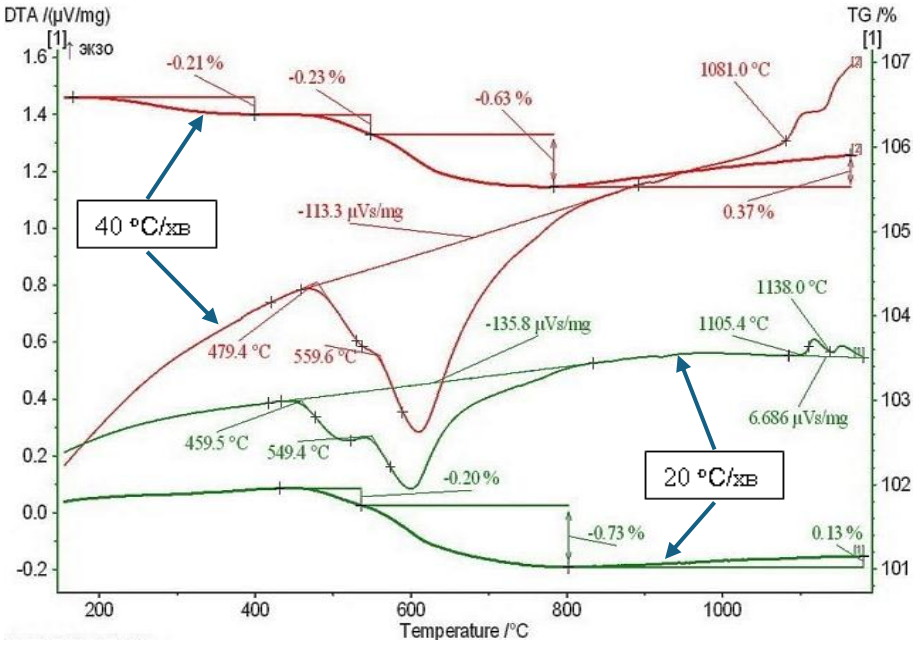


(а)

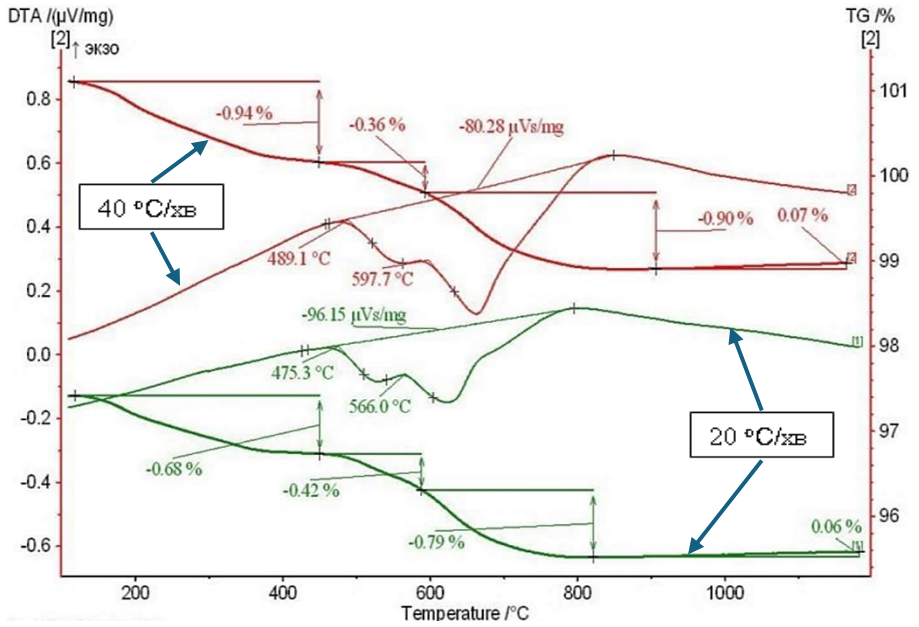


(б)

Рисунок 4.16 - Кумулятивні криві розподілу частинок за розмірами в структурі матеріалів систем Fe-(Ti-C) (а) та (Fe-Ga)-(Ti-C) (б). Графіки отримані в середовищі програми «ImageJ» (Open Sourse) https://imagej.net/ij/index.html



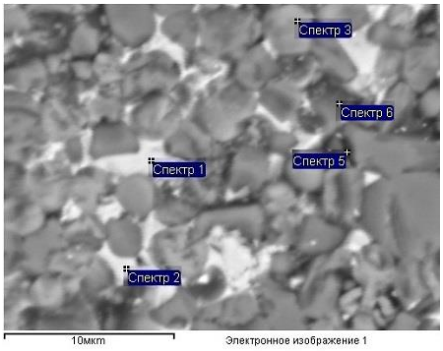
(а)

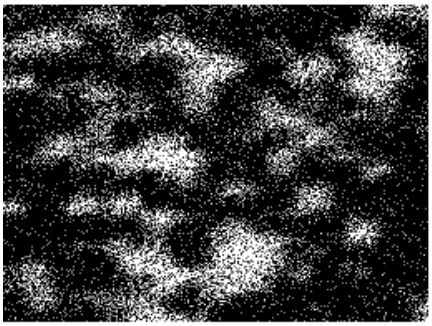


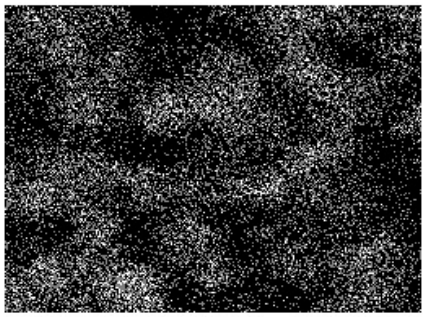
(б)

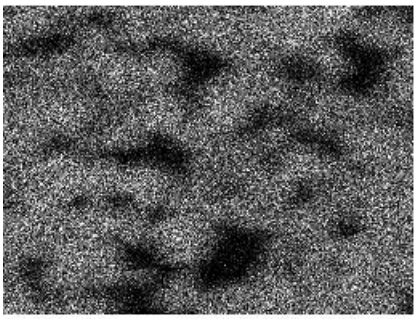
Рисунок 4.17 – Диференціальні термічні та гравіметричні криві сумішей, виготовлених змішуванням вихідних порошків Ti з Fe (а) та Ti з лігатурним сплавом складу Fe-Ga (б).

В структурі матеріалів, синтезованих з сумішей 70Fe-(Ti-C) та 70Fe-(Ti-B_4C) металеві елементи (Fe, Ti) розосереджені в матриці та карбідах відповідно, а неметалеві компоненти (C і B) доволі рівномірно розподілені в об’ємі сплавів (рис.4.18).

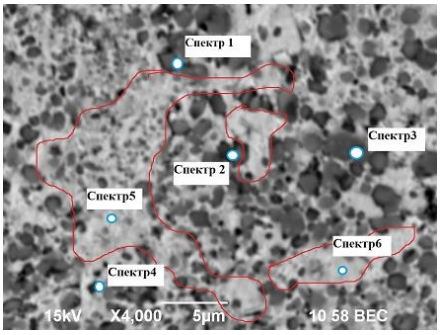


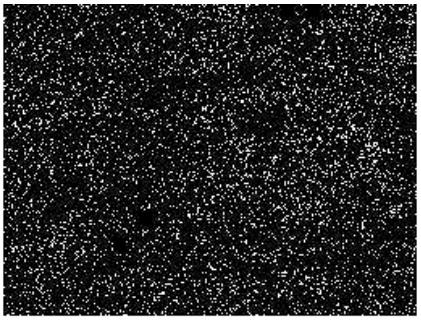


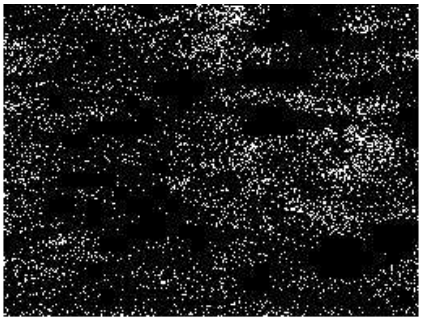


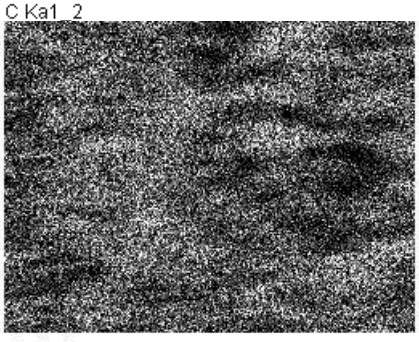


(а)









(б)

Рисунок 4. 18 - РЕМ зображення мікроструктури з позначенням місць проведення кількісного РСМА та карти розподілу основних компонентів в структурі матеріалів, синтезованих з сумішей складу 70Fe-(Ti-C) (а) та 70Fe-(Ti-B_4C) (б)

Дані РСМА підтверджують наявність С та В, як у складі частинок, так і на ділянках матриці, що вказує на наявність цементиту (Fe_3C) та бороцементиту $Fe_3(CB)$ в структурі матеріалів відповідного складу (табл. 4.8).

Таблиця 4.8. Елементний склад фаз в структурі матеріалів, синтезова-них із сумішей складу(% мас.): 70Fe-Ti-C(B_4C) та 70Fe-Ga-Ti-C(B_4C)

№ спектру	Fe		Ti		C		B		Ga	
	%мас	% ат	%мас	% ат	%мас	%ат	%мас	% ат	%мас	% ат
70Fe-(Ti-C) (точки проведення РСМА позначені на рис.4.17, а)										
Спектр1-матриця	89.20	77.19	6.85	6.91	3.95	15.90	-	-	-	-
Спектр3-частинки	-	-	81.82	53.02	18.10	46.98	-	-	-	-
70Fe-(Ti-B_4C) (точки проведення РСМА позначені на рис.4.17, б)										
Спектр1-частинки	15.63	6.74	54.26	27.28	5.06	10.14	25.06	55.84	-	-
Спектр5-матрица	78.35	66.89	17.76	17.68	3.89	15.43	-	-	-	-
70(Fe-Ga)-(Ti-C) (точки проведення РСМА позначені на рис.4.18, а)										
Спектр1-частинки	11.96	7.10	54.28	37.57	17.18	47.44	-	-	16.59	7.89
Спектр5-частинки	25.44	17.93	22.74	18.68	12.59	41.26	-	-	39.23	22.14
Спектр3 - матрица	30.85	24.48	4.89	4.52	9.87	36.42	-	-	54.39	34.57
70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C) (точки проведення РСМА позначені на рис.4.18, б)										
Спектр1-матриця	57.16	46.04	0.97	0.91	8.40	31.46	-	-	33.47	21.59
Спектр3-частинки	4.15	2.49	72.64	50.77	15.43	43.00	-	-	7.79	3.72

Мікроструктура матеріалів, синтезованих з сумішей, що містили Ga, відрізняється більшою дисперсністю кристалічних включень, але характер розподілу основних компонентів залишається незмінним, а легуючий елемент – Ga, концентрується, головним чином, в залізовмісній матричній фазі, деякі частинки мають склад Fe_3Ga_4. (див. рис.4.19, б, табл.4.5). В системі з бором, галій є у складі інтерметалідів, і також в матриці на основі заліза. На відміну від матеріалу 70Fe-(Ti-B_4C), в якому бор міститься у складі бороцементиту, в матеріалі системи 70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C) бор у складі матриці в відчутній кількості не виявлений (див. табл.4.6).

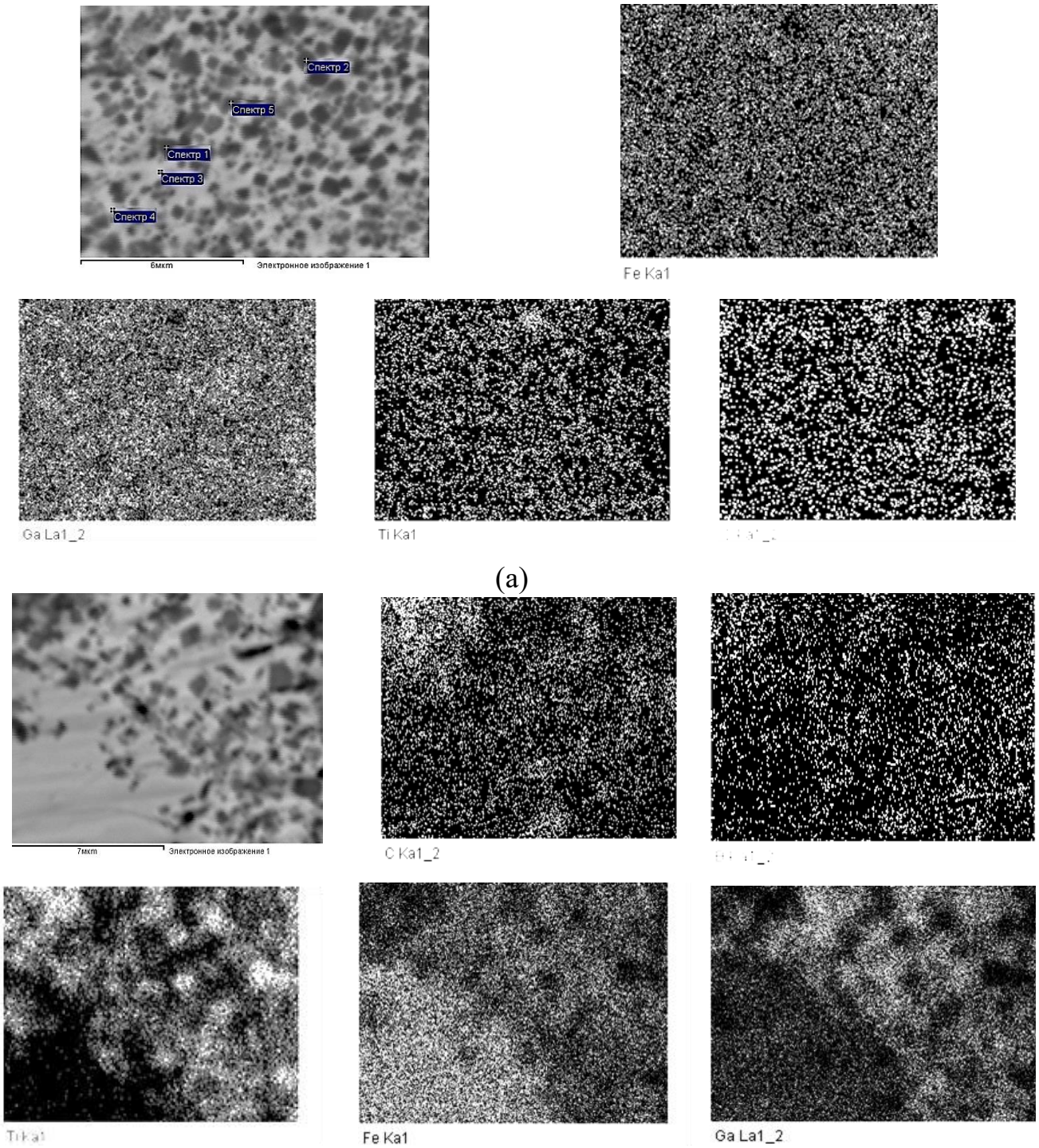


Рисунок 4.19. - РЕМ зображення мікроструктури з позначенням місць проведення кількісного РСМА (scattered electrons) та карти розподілу основних компонентів (X-ray characteristic radiation) в матеріалах систем 70(Fe-Ga)-(Ti-C) (а) та 70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C) (б)

Результати РФА матеріалів систем 70Fe-(Ti-C) і 70Fe-(Ti-B_4C) та 70(Fe-Ga)-(Ti-C) і 70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C) узгоджуються з даними РСМА. В спектрах усіх зразків чітко проявляються лінії карбіду титану та ОЦК гратки Fe, крім того, в спектрах матеріалів відповідного складу виявлені бориди титану та заліза, та інтерметаліди FeTi та Fe_3Ga_4 (рис.4.20). Лінії спектру інтерметаліду TiFe та цементиту Fe_3C найбільше проявляються в спектрі матеріалу 70Fe-(Ti-C), що вказує на вагому їх кількість в структурі. Зменшення інтенсивності ліній TiFe в спектрах матеріалів, що містять бор, очевидно пов'язано зі зниженням концентрації інтерметаліду в сплаві через витрати металевих компонентів на утворення боридів. Відчутне зниження відносної інтенсивності ліній Fe_3C в матеріалах, що містять галій, вказує на зниження кількості цементиту в них. Це, ймовірно, обумовлено частковим зв'язуванням заліза в сполуки з галієм в інтерметаліді Fe_3Ga_4, наявність якого в структурі досліджуваних матеріалів підтверджена РФА і РСМА. Подібний ефект може сприяти підвищенню стехіометрії вуглецю у складі карбіду титану. Зниження концентрації Fe та відповідно зростання долі реакційної складової у вихідній шихті приводить до збільшення кількості карбідів та боридів (в системах з бором) в структурі синтезованих матеріалів. При цьому зберігається основний фазовий склад та розподіл компонентів в окремих фазах (рис.4.21).

За результатами РФА розрахований параметр гратки карбіду титану в досліджуваних матеріалах за формулою (3.2) і проведена оцінка відхилення концентрації вуглецю в карбіду титану в синтезованих матеріалах від стехіометричного складу TiC. Розрахунки показали, що в досліджуваних матеріалах параметр гратки карбіду відрізняється від такого для сполуки TiC, і варіації цього параметра залежать від їхнього складу (табл.4.9.).

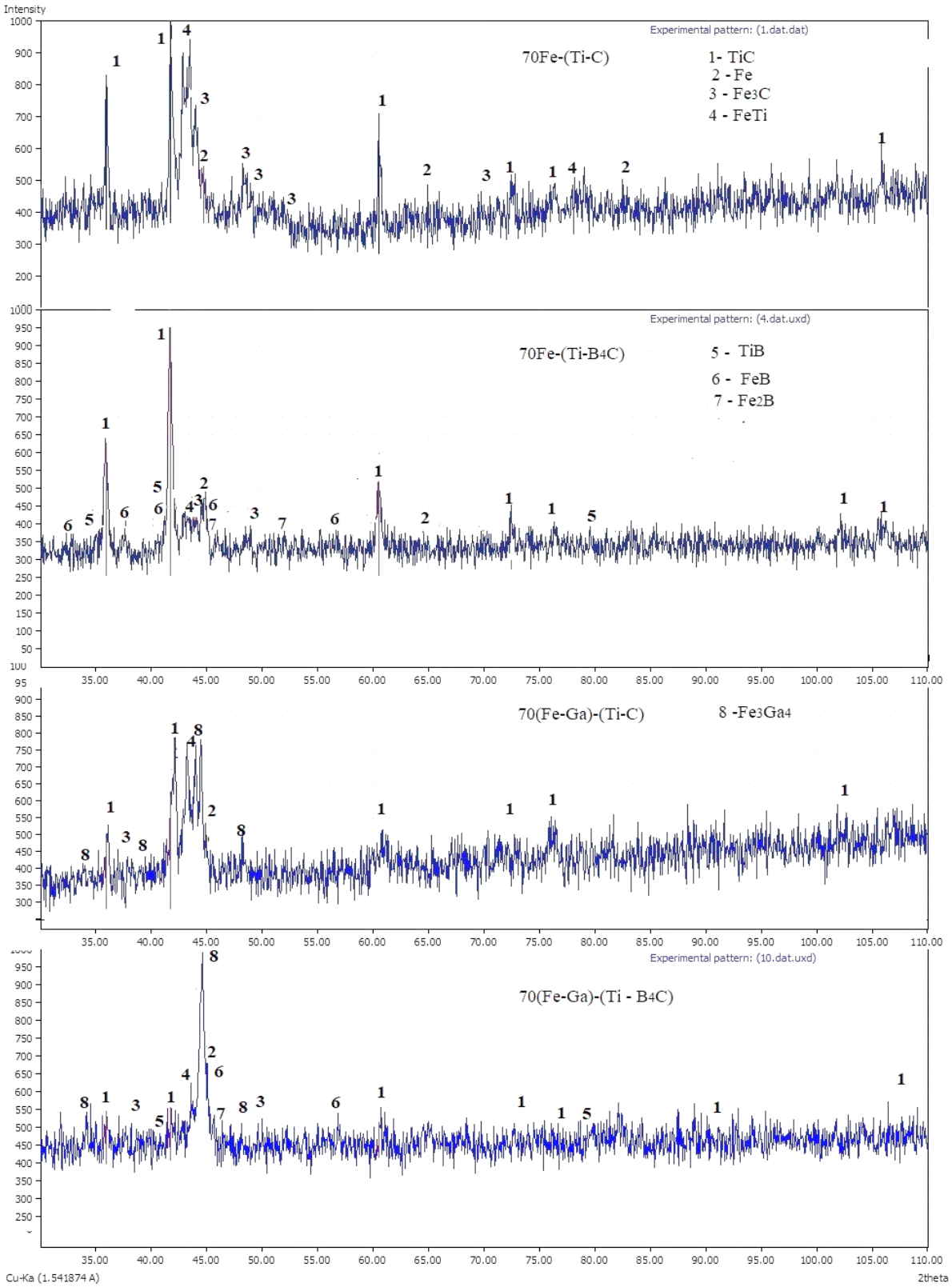


Рисунок 4.20. – Дифрактограми матеріалів систем 70Fe-(Ti-C) (а), 70Fe-(Ti-B_4C) (б), 70(Fe-Ga)-(Ti-C) (в) та Fe-Ga-(Ti-B_4C) (г)

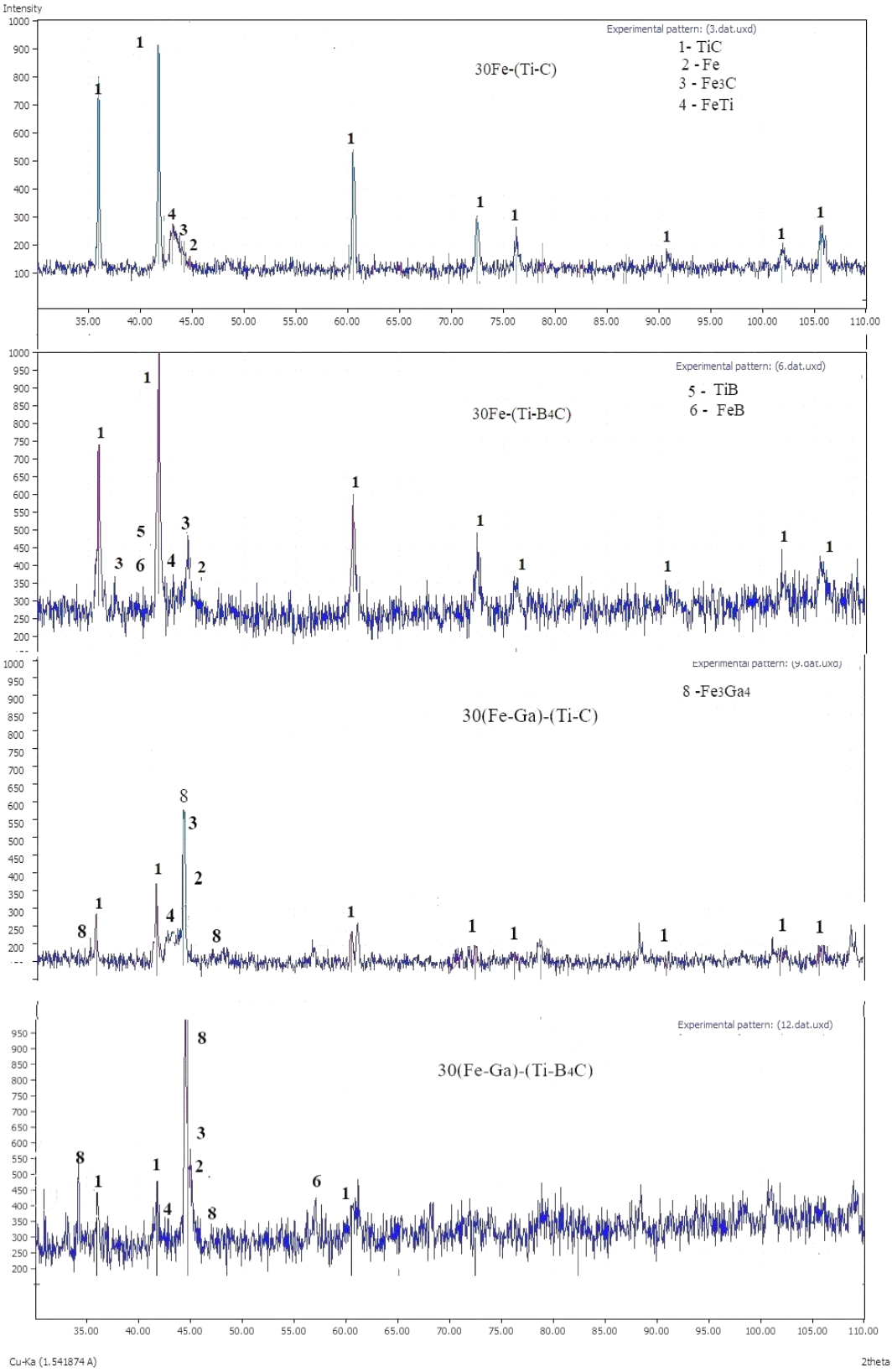


Рисунок . 4.21 – Дифрактограми матеріалів систем 30Fe-(Ti-C) (а), 30Fe-(Ti-B_4C) (б), 30(Fe-Ga)-(Ti-C) (в) та 30Fe-Ga-(Ti-B_4C) (г).

Таблиця 4.9. Період гратки карбіду титану в структурі синтезованих матеріалів систем Fe-Ti-C(B) та Fe-Ga-Ti-C(B), залежно від складу вихідних сумішей

Склад суміші, % мас	Період гратки TiC_x, А	Склад суміші, % мас.	Період гратки TiC_x, А
70Fe-(Ti-C)	4,32720	70(Fe-Ga)-(Ti-C)	4,33200
50Fe-(Ti-C)	4,33180	50(Fe-Ga)-(Ti-C)	4,32800
30Fe-(Ti-C)	4,33180	30(Fe-Ga)-(Ti-C)	4,33200
70Fe-(Ti-B_4C)	4,32580	70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	4,32720
50Fe-(Ti-B_4C)	4,33020	50(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	4,32340
30Fe-(Ti-B_4C)	4,32960	30(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	4,32660

Порівняння експериментальних значень періоду гратки карбіду з апроксимуючою кривою залежності цього параметру від вмісту вуглецю (див. рис.4.11), показує, що в синтезованих матеріалах залежно від їхнього складу карбіди змінюють свою стехіометрію від $TiC_{0,70}$ до $TiC_{0,95.}$ Загалом, період гратки карбіду в синтезованих матеріалах збільшується з ростом долі реакційної складової. Для матеріалів системи Fe-(Ti-C) це може пояснюватися тим, що залізо є теж активним карбідоутворюючим елементом, і у разі суттєвого зменшення концентрації цього металу в матеріалі параметр гратки карбіду титану збільшується.

Зменшення періоду гратки в матеріалах системи Fe-Ti-B_4C порівняно з системою Fe-Ti-C, що спостерігалося також при дослідженні впливу Ni на цей параметр, пов‘язано, ймовірно, зі зменшенням загальної кількості вуглецю в системі з бором.

Неочікуваним і цікавим фактом є чутливе збільшення періоду гратки карбіду в системі Fe-Ga-Ti-C, що вірогідно, пов’язано зі зміною хімічних потенціалів компонентів на межі фаз в процесі рідкофазного спікання.

Зменшення кількості Ga з одночасним збільшенням долі реакційної складової в матеріалах системи Fe-Ga-Ti-B_4C обумовлює немотонний характер змін періоду гратки карбіду, оскільки обидва фактори впливають на цей параметр.

Тенденція до збільшення періоду гратки карбіду в матеріалах систем (Fe-Ga)-(Ti-C) та (Fe-Ga)-(Ti-B_4C) вказує на те, що часткова заміна Fe на Ga в синтезованих матеріалах може бути перспективним напрямком покращення властивостей карбідовмісних матеріалів на основі заліза за рахунок збільшення стехіометрії карбідів.

Синтезовані матеріали не можуть використовуватися безпосередньо при випробуваннях магнітострікційних властивостей та механічних характеристик, оскільки вони мають губчато-пористу структуру та підвищену крихкість. Матеріали з відносно невеликим вмістом карбідів і боридів (30 % мас.) можуть бути ущільними з використанням методів гарачої обробки тиском (операції гарачого штампування або пресування) і використовуватися як зносостійкий матеріал. Матеріали з високим вмістом твердої складової (50 і 70 % мас.) можна використовувати після подрібнення та класифікації як абразивні порошки в операціях магнітно-абразивного шліфування чи гідроабразивного різання.

4.2 Висновки за розділом

Проведено термодинамічний аналіз можливих реакцій в системах Fe-Ti-C, Fe-Ti-B_4C з врахуванням активностей Ti та C для карбідів титану різної стехіометрії. Результати розрахунків вказують на принципову можливість утворення карбідів і боридів в системі Fe-Ti-C(B) в результаті термічного синтезу *in-situ* в процесі спікання елементарних порошків. Оптимальний температурний інтервал, в якому найбільша ймовірність утворення карбіду з максимальним вмістом вуглецю (ТС) в стандартних умовах становить 1100-1500 ^oC. Визначені оптимальні умови термічного синтезу в системах Fe-(Ti-C) та Fe-(Ti-B_4C), використовуючі як вихідні суміші порошків Fe, Ti, C та B_4C. Отримані матеріали мають рівномірну структуру, що містить карбіди та

бориди титану і заліза, когерентні з матричною залізовмісною фазою. Вивчено вплив легування елементами Ni та Ga на процеси термічного синтезу в цих системах. Встановлено, що введення в вихідну шихту елементарного порошку Ni, або лігатурного сплаву еквіатомного складу (Fe-55% мас. Ga), сприяє формуванню ще більш дисперсних карбідів і боридів, але вплив Ga на диспергування карбідів і боридів проявляється в більшій мірі. Причиною цьомо ймовірно є оже бути нижча температура виникнення рідкої фази (800 °C), що зафіксовано методом ДТА і ТГ сплавів подвійного та потрійного складу систем Ti-Fe та Ti-Fe-Ga. Оціночні розрахунки періоду гратки карбіду титану в синтезованих матеріалах, легованих Ni та Ga показали, що період гратки синтезованого карбіду титану знижується зі збільшенням вмісту Ni у шихті, і, навпаки збільшується при введенні в шихту Ga у складі лігатурного сплаву з залізом. Тенденція до збільшення періоду гратки карбіду в системі (Fe-Ga)-(Ti-C) та (Fe-Ga)-(Ti-B_4C) вказує на те, що часткова заміна Fe на Ga може бути перспективним напрямком покращення механічних та інших властивостей карбідовмісних матеріалів на основі заліза.

За даними РФА деяка кількість титану, що є парамагнетиком за кімнатних температур, звязується з Fe, незважаючі на наявність таких високоактивних елементів, зокрема B, C, та Ga. Це може знижувати магнітні, зокрема, магнітострикційні властивості залізовмісних матеріалів, та/або збільшувати коерцітивну силу поля насичення. Тому, в дослідженнях магнітострикційних характеристик ми використовували зразки, отримані шляхом додавання титану у звязаному вигляді, зокрема, у складі високомодульних тугоплавких сполук – TiC, TiB_2 та TiN.

РОЗДІЛ 5 МЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ І КОРОЗІЙНА СТІЙКОСТЬ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Ga

Головною перевагою сплавів Fe-Ga перед аналогами на основі рідкісноземельних металів є можливість проводити термодеформаційну обробку, завдяки відносно хорошим механічним властивостям литих Fe–Ga сплавів, при концентраціях Ga близьких до першого піку магнітострикції на кривій залежності магнітострикції від намагнічування (при 17…18 % ат.(21…22 %мас.) Ga). Так, міцність сплаву $Fe_{83}Ga_{17}$ становить близько 440 МПа (для порівняння в Terfenol-D міцність не перевищує 27 МПа, а для п'єзокераміки вона складає приблизно 100 МПа [8, 155]**.** Таким чином, високі механічні характеристики литих Fe-Ga-сплавів необхідні головним чином для того, щоб мати можливість деформуванням отримати з них різного типу вироби: стрижні, листи, дроти, та ін. шляхом проведення операцій екструзії, прокатки, волочіння, тощо.

З цієї точки зору, застосування методів порошкової металургії для виготовлення ґалфенолів має значні переваги перед литвом, оскільки вже на етапі компактування сумішей можна отримувати необхідну форму і товщину виробів. Легування ґалфенолів покращує їх властивість до деформації, але більшість елементів одночасно з підвищенням деформуємості знижують магнітострикцію насичення литих сплавів, причому елементів Al та B це стосується меншою мірою [96, 98, 156, 157]. Щодо порошкових матеріалів подобного роду дослідження в літературі відсутні.

У зв’язку з цим в роботі проведені дослідження механічних та електрорезестивних властивостей та опору корозії матеріалів Fe-Ga, отриманих методами порошкової металургії. Зважаючи на результаті попередніх наших досліджень, для випробувань магнітострикційних характеристик були обрані матеріали на основі Fe-Ga, що отримували шляхом введення галію у складі лігатури Fe-55 % (мас.)Ga, та додавання до вихідної шихти порошків TiC, TiB_2 та TiN. Технологічна схема отримання зразків представлена в п.2.4 розділу 2.

5.1 Механічні та електрорезистивні властивості матеріалів систем Fe-Ga, Fe-Ga-Al та (Fe-Ga)-TiC(TiB_2, TiN)

Проведені випробування механічних властивостей зразків з матеріалів на основі Fe-Ga при випробуваннях на стискання та згин. Пористість зразків залежно від їхнього складу до і після спікання представлено в табл.5. 1.

Таблиця 5.1 – Склад зразків.

Склад зразків, (%мас.)	Пористість зразків, %	
	до спікання	після спікання
Fe	8…10	3…5
Fe-21,5Ga	8…10	3…5
Fe-19,3Ga-1,75Al	7…10	14…16
Fe-5 % об.TiB_2	12…14	4…6
(Fe-21,5Ga)–5 % об.TiB_2	8…10	2…3
Fe – 5 % об. TiN	10…12	5…7
(Fe-21,5Ga) –5 % об. TiN	10…12	5…7
Fe – 5 % об. TiC	12…14	9…10
(Fe-21,5Ga)- 5 % об. TiC	8…10	5…7

Результати випробувань зразків на стиснення представлені в табл.5.2. Методика отримання зразків для досліджень представлена в п. розділу 2.7 розділу 2.

Підвищення пружності та міцності матеріалу подвійного складу Fe-21,5Ga відносно до чистого заліза корелює зі збільшенням його твердості (див. п.3.4 розділу 3). Це очікуване явище, зумовлене зміцненням твердого розчину, спричинене деформацією кристалічної гратки Fe при розчиненні в ній Ga, який характеризується більшим атомним радіусом. За даними РФА максимальне збільшення параметру гратки твердого розчину спостерігається в структурі саме цього матеріалу (див. табл.3.8, розділ 3).

Таблиця 5.1 – Механічні властивості матеріалів на основі системи Fe-Ga при випробуваннях на стискання

Склад матеріалу зразків (% мас.) (кон-ції TiC, TiN та TiB_2 надано в % об.)	. Механічні характеристики при випробуваннях на стискання			
	Границя пропор-ційності $\sigma_{пр}$, МПа	Границя плинності (умовна), $\sigma_{0,2}$, МПа	Границя міцності, $\sigma_{стиск}$, МПа	Деформація стиснення (відносне скорочення висоти зразка) ε, %
Fe	314	335	>2761	98
Fe-21,5Ga	361	379	>2083	99
Fe-19,3Ga-1,75Al	239	293	681	30
Fe – 5 % об.TiB_2	236	445	>2138	70
Fe – 10 % об.TiB_2	513	621	910	60
Fe – 15 % об. TiB_2	246	391	402	21
(Fe-21,5Ga)–5 % об.TiB_2	902	999	1447	34
Fe – 5 % об. TiN	293	358	>2083	82
Fe – 10 % об. TiN	212	256	1796	77
Fe – 15 % об.TiN	202	227	1841	86
(Fe-21,5Ga) –5 % об. TiN	448	478	>2513	80
Fe – 5 % об. TiC	237	297	1834	81
Fe – 10 % об. TiC	352	367	888	68
Fe – 15 % об. TiC	167	204	795	77
(Fe-21,5Ga) – 5 % об.TiC	198	285	720	27

При цьому матеріал залишається достатньо пластичним. Заміщення атомів Ga атомами Al в гратці твердого розчину призводить до зниження рівня пружності (σпр) та пластичності (σ0,2) матеріалу Fe-1,7Al-19,3Ga. При цьому рівень міцності на стиснення сягає величин близьких до 700 МПа, що вказує на адитивний характер впливу легуючих домішок на цю характеристику. Рівень

міцності даного матеріалу узгоджується з даними інших авторів, зокрема в [158] показано, що міцність монокристалу Fe-(23,8 % ат.)Ga при випробуваннях в умовах стиснення складає 600…700 МПа. Також, необхідно відмітити, що досягнутий рівень механічних властивостей для потрійного сплаву Fe-19,3Ga-1,75Al відкриває новий перспективний напрямок його використання, зокрема, як антифрикційний матеріал, оскільки рівень його міцності в 2-3 рази перевищує аналогічний показник, притаманний антифрикційним матеріалам на основі Fe та Al, наближаючись до матеріалів даного класу на основі нержавіючих сталей при порівнянній пористості (10-12 %) [159].

Найбільше підвищення характеристик пружності та міцності спостерігається при додаванні в матеріал Fe-Ga дисперсних частинок дібориду титана. Так, для матеріалу складу (Fe-21,4Ga)-5% об.TiB_2 область пружності досягає рівня майже 1000 МПа, а міцність наближається до 1500 МПа. Цікаво відмітити, що прояв ефекту зміцнення при додаванні в матеріал Fe-Ga дібориду титану значно більше, ніж у випадку чистого заліза, про що свідчать порівняння даних випробувань матеріалів з галієм і без нього. Цей феномен може бути зумовлений ймовірним підвищенням адгезійного зв’язку на межі фаз тугоплавка частинка - матриця на основі заліза у разі легування його галієм.

Суттєве зміцнення чистого Fe спостерігається при введенні в нього до 5 % об. дисперсних частинок TiN або TiC. Подібного ефекту не спостерігається у випадку добавок цих сполук до матеріалів системи Fe-Ga, границя пружності та міцності яких відповідає рівню відповідних характеристик в матеріалі Fe-19,3Ga-1,75Al.

Різке погіршення механічних характеристик при введенні тугоплавких сполук в кількості, більшій за 5 % об. в чисте Fe, обмежує їх використання як легуючих компонентів для зміцнення ґалфенолів.

Результати випробувань на згин зразків з матеріалів Fe-Ga подвійного та потрійного складу, легованих Al, наведені в табл.5.2.

Таблиця 5.2 - Механічні властивості матеріалів на основі системи Fe-Ga при випробуваннях на згин

Склад, % мас.	Границя пропор-ційності $\sigma_{пр}$, МПа	Границя плинності (умовна), $\sigma_{0,2}$, МПа	Границя міцності, $\sigma_{стиск}$, МПа	Дефор-мація (згин) ε, %
Fe	580	731	508	2,5
Fe-21,5Ga	580	730	757	0,4
Fe-19,3Ga-1,75Al	165	-	181	0,04

Отримані дані вказують, що в умовах згину матеріалу границя пружної області подвійного складу Fe-21,5Ga співпадає з такою для чистого Fe, і в той же час, його міцність відчутно вища. Зразок потрійного складу з Al показав низькі механічні характеристики в умовах випробувань, що вірогідно пояснюється його підвищено хрупкістю.

Електроопір спечених матеріалів, отриманих із сумішей подвійного та потрійного складу, що містили від 11 до 18 % мас. Ga, характеризуються близькими значення і змінюється в межах 55…67 мкОм*см.

5.2 Корозійні випробування матеріалів на основі системи Fe-Ga

Електрохімічний вид корозії є дуже поширеним явищем при експлуатації різного роду виробів, і у разі використання багатокомпонентних матеріалів може характеризуватися складним багатоетапним процесом поступового або швидкого їх руйнування.

Наявність в одному матеріалі фаз з різною електропровідністю приводить до виникнення несиметричного розподілу заряджених частинок на межі контакту між ними. Таким чином, кородуюча поверхня гетерофазного матеріалу є короткозамкненим багатоелектродним гальванічним елементом з різницею електродних потенціалів на різних ділянках. Швидкість розчинення

(корозії) на цих ділянках в певному середовищі залежить від електродних потенціалів компонентів сплаву та кристалічної будови і дефектності окремих фаз. Це є причиною суттєвих відмінностей в корозійній стійкості гомогенних та гетерогенних матеріалів.

Так, відомо що бориди є корозійно стійкими матеріалами. Зокрема, наявність дифузійного боридного шару на поверхні сталевої деталі підвищує корозійну стійкість у нейтральних середовищах, що обумовлено гальмуванням процесу анодного розчинення. [144,145]. Однак, сплави системи Fe-C-B з сильно вираженою гетерогенністю характеризуються низькою корозійною стійкістю у більшості вивчених середовищ. Мінімальні корозійні втрати в лужних та нейтральних середовищах відзначені у сплавів з мінімальним вмістом вуглецю, що добре узгоджується із традиційними уявленнями [146].

В залізовмісних сплавах захист від корозії може відбуватися за рахунок легування твердого розчину заліза металами, що мають більш негативний електродний потенціал, тим самим зсуваючи потенціал залізовмісної фази до більш негативного заряду, як, наприклад, легування дуралімінію магнієм [147].

Матеріали систем Fe-Ti-C та Fe-Ti-C-B мають додатковий чинник підвищення корозійної стійкості сплавів за рахунок пасивуючої дії титану, відомого властивостями швидко утворюючи щільний окисний шар на поверхні матеріалу, та формування в структурі матеріалу фаз на основі карбіду титану, який є корозійностійким в певних середовищах.

Нижче представлені ряд стандартних електродних потенціалів основних компонентів досліджуваних сплавів, у водному розчині при 25 ^{o}C (по відношенню до водневого потенціалу), за допомогою котрого можна визначити напрямок окисно-відновних реакцій між елементами, що входять до складу сплавів та їх йонами. [148-150] :

Реакція:	Ti/Ti^{3+}	B/ B^{3+}	Ga /Ga^{3+}	Fe /Fe^{2+}	Ti /Ti^{1+}	Ti/Ti^{2+}	Fe /Fe^{3+}
V^{0}_{298}, В	- 1,21	-0,89	-0,56	-0,44	-0,34	-0,16	-0,04

Згідно приведених даних, відновна активність елементів в нейтральному середовищі (РН ≈ 7) знижується в ряду Ti–B-Ga–Fe, а утворення катіонів Ti(3+) та Fe(2+) є більш вірогідним, ніж Ti(2+), Ti(1+) та Fe(3+). Таким чином, передбачається, що елементи Ti, B та Ga, будучи розчиненими у фазі на основі заліза, мають зрушити її електродний потенціал в напрямку більш негативних значень. Тоді, за умови пришвидшення процесів відновлення атомів заліза на катодних ділянках, ці елементи мають здатність гальмувати корозію.

Було проведено 2 серії корозійних випробувань. В першій серії брали участь зразки, отримані in-situ термічним синтезом при спіканні суміші складу Fe-Ti-C(B_4C) та Fe-Ga-Ti-C(B_4C) (умови отримання зразків див. п.2.3.3 розділу 2). В другій серії використовували зразки, отриманні спіканням сумішей відповідного складу з порошків заліза, лігатури та дисперсних частинок карбідів, або боридів чи нитрідів титану за технологічною схемою, представленою в п.2.4 розділу 2. Умови корозійних випробувань та розрахунки балу корозії представлені в. п.2.6.1.

Розчини після випробувань просочували через паперові фільтри. Нерозчинні продукти корозії (осад) висушували і вивчали їхній склад методом РФА, порівнюючи зі дифрактограмою матеріалу фільтра, для відокремлення ліній, що належать його спектру.

Як показав РФА фільтру, його спектр має максимальний пік в районі малих кутів, а також багато ліній середньої та малої інтенсивності у всьому діапазоні кутів сканування, що вказує на багатокомпонентний склад (рис.5.1, а). Спектр фільтру залишається найбільш інтенсивним в спектрограмах усіх зразків, крім того, передбачуваним стало наявність в усіх спектрах ліній NaCl, враховуючи складність відокремлення продуктів корозії від компонентів розчину. До того, в деяких спектрах присутні лінії низької інтенсивності діхлориду міді, що пояснюється використанням мідних дротів для фіксації зразків.

Загальною характеристикою усіх дифрактограм є наявність ліній $Fe(OH)_3$ (у складі молекулярного комплексу $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$, де n=0,0-0,25, (референс: MATCH! PDF-2098[00-046-1436]) (рис.5.1, б-д).

Судячи з інтенсивності спектру гідроксиду заліза, він є основним компонентом продуктів корозії, незалежно від складу кородуючого матеріалу. В осадках присутній також Fe_3O_4, але в значно меншій кількості. При цьому, необхідно відзначити деякі відмінності в спектрах, які найбільше проявляються для зразків з максимальною концентрацією заліза. Так, в спектрах продуктів корозії зразків складу 70Fe-(Ti-C) виявлені слабкі піки від потрійних сполук заліза з вуглецем і киснем (карбонільної групи), та оксиду титану (IV), що не притаманно продуктам корозії матеріалу з галієм (див.рис.5.1,б, в). Крім того, в спектрах продуктів корозії зразків складу 70Fe-(Ti-B_4C) та 70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C) присутні лінії боридів заліза та оксиду галію (див.рис. 5.1, г, д).

Згідно отриманих даних, досліджувані матеріали за корозійною стійкістю в сольовому розчині відносяться до груп понижено та малостійких (8 та 7 бали) та корозійностійких (5 бал) (табл.5.1).

Таким чином, матеріали зразків характеризуються підвищеним опором до корозії відносно технічного заліза та звичайних вуглецевих сталей, зокрема марок Ст3, або 09Г2С, які відносяться до малостійких у неокислювальних сольових розчинах (8-10 бал) [151,152].

Найменш корозійностійкими виявилися матеріали з найбільшим вмістом заліза (70 % мас. Fe), що є очікуваним явищем, враховуючи що залізовмісні фази стають анодними ділянками, де активно розвиваються процеси розчинення твердої фази.

Введення як легуючого Ga підвищує стійкість матеріалу, пересуваючи його з групи малостійких до понижено стійких. Можливим поясненням цього ефекту є те, що Ga, за даними РСМА, знаходиться переважно у складі в твердого розчину на основі заліза, тим самим, зміщуючи його потенціал в сторону більш негативних значень, і зменшуючи його розчинність в

електроліті. Це узгоджується з результатами РФА в продуктів корозії досліджуваних матеріалів. Так, при корозії зразків системи 70Fe-(Ti-C) у розчині присутні сполуки карбонільної групи заліза, які, вірогідно, утворилися в результаті розчинення у електроліті цементиту Fe_3C, відомого своїми низькою корозійною стійкістю.

Такі продукти відсутні при корозії зразків 70(Fe-Ga)-(Ti-C) (див. рис.5.1, б, в), що може пояснюватися гальмівною дією галію на процеси розчинення залізу в електроліті.

Іншою причиною підвищення опору корозії може бути підвищення періоду гратки карбіду титану, який утворюється під час термічного синтезу галійвмісних матеріалів, і що, ймовірно, є наслідком збільшенням вмісту вуглецю в ньому (див. табл.5.3). Як показано в [153] електрохімічне розчинення карбіду титану полегшується при збільшенні дефіциту вуглецю в TiC.

Необхідно відмітити позитивний ефект Ti та B на опір корозії матеріалу, який зростає зі збільшенням їх кількості в матеріалі. Так, зразки, що мали 30 % мас. Fe відрізнялися від інших найбільшим рівнем стійкості. Це, ймовірно, пояснюється підвищенням кількості в структурі матеріалу корозійно стійких карбідних та боридних фаз, що формують катодні ділянки, і на яких проходять процеси відновлення металів ї осадження їх з розчину.

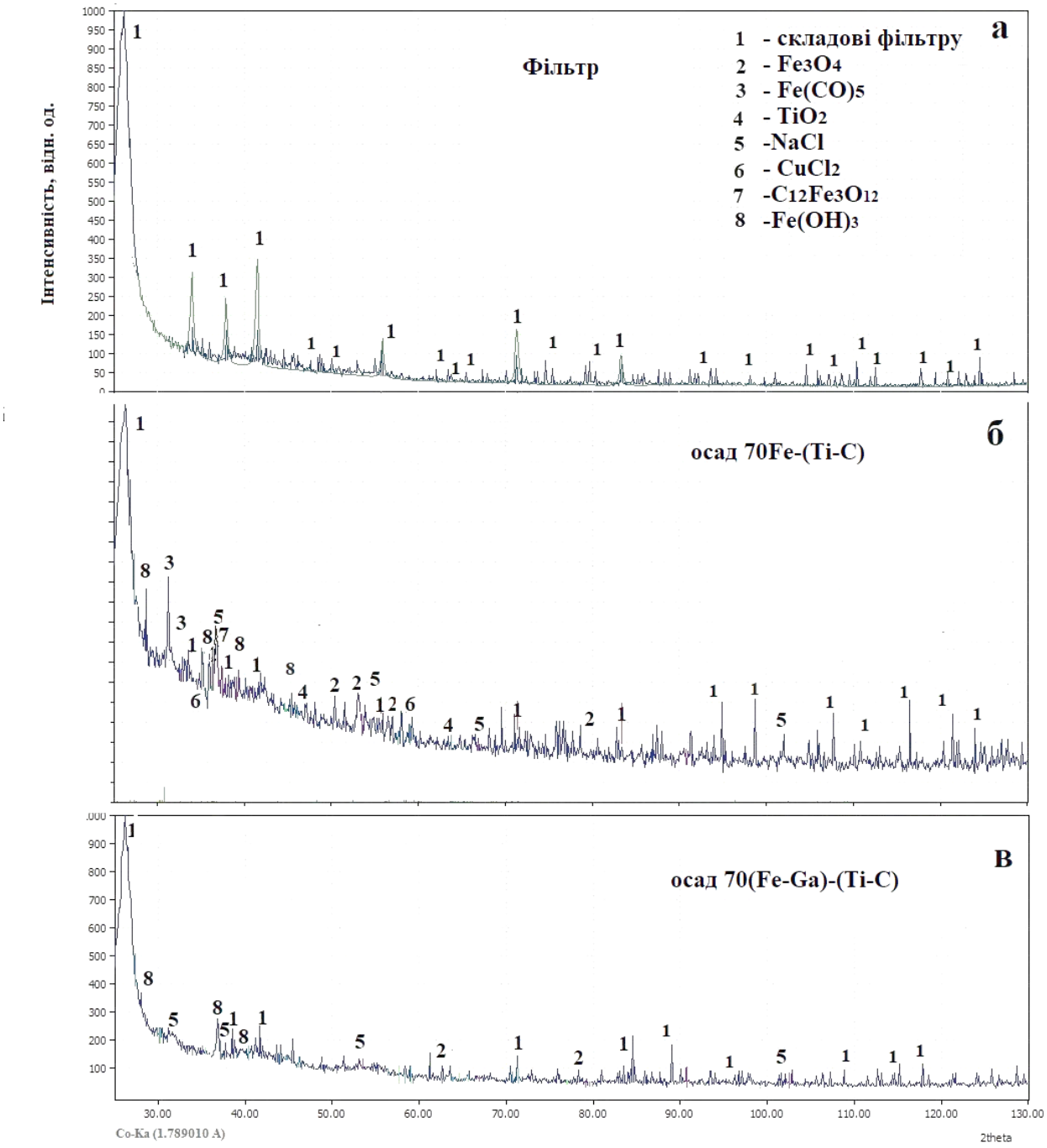


Рисунок 5.1 - Дифрактограми фільтру (а) та отфільтрованих продуктів корозії, після витримки у водному розчині 3 % NaCl протягом 121 год зразків, виготовлених з шихти складу (% мас.): 70Fe-(Ti-C) (б), 70(Fe-Ga)–(Ti-C) (в), 70Fe-(Ti-B_4C) (г) та 70(Fe-Ga)-(Ti-B_4C) (д)

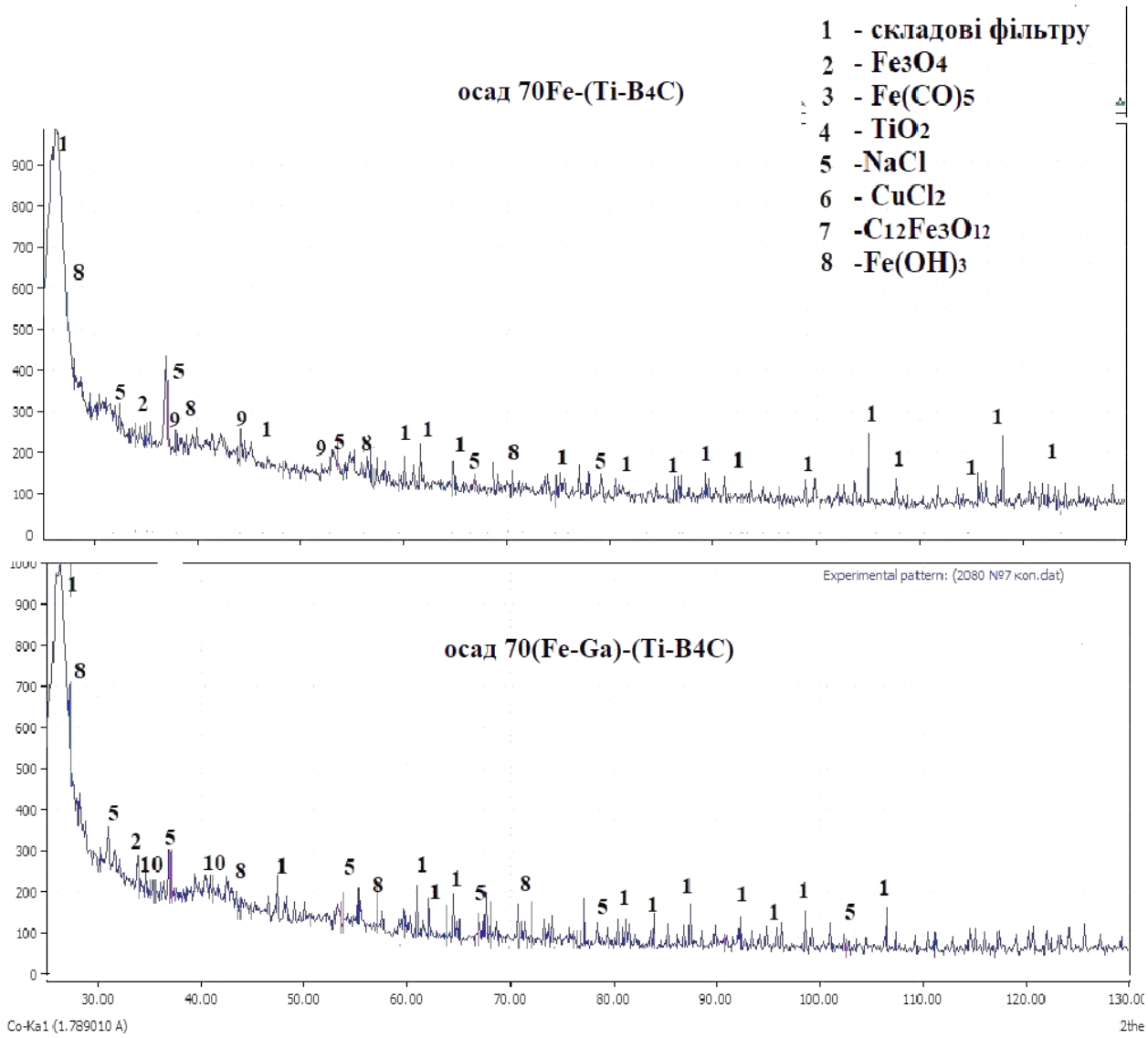


Рисунок 5.1 - Продовження

Слід також відзначити підвищення стійкості матеріалів при одночасному легування їх B і Ga. Цей синергетичний ефект є помітним в усіх зразках, але найбільше він проявляється в матеріалі складу 30(Fe-Ga)-(Ti-B_4C), який за 10-бальною шкалою відноситься до 5 групі.

Таблиця 5.3- Корозійна стійкість сплавів в лабораторних корозійних середовищах

Склад матеріалу зразка , % мас.	Корозійні властивості		
	K^- г/м^2·год	П, мм/рік	Бал корозії
Водний розчин 3% NaCl, 121 год			
70Fe-(Ti-C)	0,16	0,24	8
70Fe-(Ti-B_4C)	1,23	1,70	8
70(Fe-Ga)-(Ti-C)	0,9	1,2	8
70(Fe-Ga)- (Ti-B_4C)	0,63	0,84	7
Водний розчин 3 % NaCl, 163 год			
50Fe-(Ti-C)	0,60	1,16	8
50Fe-(Ti-B_4C)	0,63	0,88	7
50(Fe-Ga)-(Ti-C)	0,42	0,56	7
50(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	0,10	0,14	6
30Fe-(Ti-C)	0,41	0,59	7
30Fe-(Ti-B_4C)	0,48	0,73	7
30(Fe-Ga)-(Ti-C)	0,71	0,98	7
30(Fe-Ga)-(Ti-B_4C)	0,03	0,05	5
Водний розчин 3 % NaCl, 141 год			
Fe-21,5Ga	0,14	0,02	4
Fe-19,3Ga-1,75Al	0,44	0,5	6
Fe – 5 % об.TiB_2	0,21	0,2	6
Fe – 5 % об.TiN	0,09	0,1	5
Fe – 5 % об.TiC	0,14	0,2	6

5.3 Висновки до розділом

Проведені корозійні випробування стійкості в нейтральному середовищі (3% водний розчин NaCl, PH≈7) матеріалів, отриманих термічним синтезом in-situ під час спікання в порошкових системах Fe-Ti-C, Fe-Ti-B_4C та Fe-Ga-Ti-C і Fe-Ga-Ti-B_4C (в широкому інтервалі концентрацій компонентів) та порошкового матеріалу Fe-21,5 % мас.Ga, при його легуванні Al (до

1,75 % мас.) та дисперсними високомодульними частинками TiC, TiB_4C та TiN (до 5 % об.).

Встановлено, що серед термічно синтезованих матеріалів найменш корозійностійкими є матеріали систем Fe-Ti- C та Fe Ti-B_4C з найбільшим вмістом заліза (70 % мас. Fe) (8 бал за 10-бальною шкалою корозійної стійкості). Введення як легуючого Ga в матеріали підвищує їхню стійкість, пересуваючи з групи малостійких до понижено стійких (7 бал). Підвищення стійкості цих матеріалів зафіксовано при одночасному легування їх B і Ga. Цей синергетичний ефект найбільше проявляється в матеріалі складу 30% мас.(Fe-Ga)-(Ti-B_4C), який за 10-бальною шкалою відноситься до 5 групі - корозійностійких матеріалів.

Матеріали, отримані за технологічною схемою спіканням сумішей відповідного складу з порошків заліза, лігатури та дисперсних частинок карбідів, або боридів чи нитрідів титану характеризуються високою корозійною стійкістю (4-6 бали).

Проведені механічні випробування досліджуваних матеріалів в умовах стискання та вигіну. Встановлено, що матеріал Fe-21,5 % мас.Ga в умовах стискання характеризується більш високим рівнем пружності ($\sigma_{проп}$=361 МПа) порівняно з чистим Fe (314 МПа) при збереженні достатньо високої пластичності, що пояснюється зміцненням Fe при легуванні його Ga. Часткове заміщення Ga на Al, що має місце в матеріалі Fe-1,7Al-19,3Ga приводить до зміцнення матеріалу, який в умовах випробувань руйнується при досягненні навантаження 681 МПа. Міцність даного матеріалу наближається до рівня міцності монокристалів Fe-(23,8 % ат.)Ga в умовах стиснення (700 МПа). Крім того, порошковий сплав Fe-19,3Ga-1,75Al за міцністю перевищує в 2-3 рази аналогічний показник, притаманний порошковим антифрикційним матеріалам на основі Fe та Al, при порівняній пористості (10-12 %). Це відкриває новий перспективний напрямок його використання, зокрема, як антифрикційні матеріали в умовах підвищених механічних навантажень.

У випадку додавання в матеріал Fe-Ga дисперсних тугоплавких частинок найбільший ефект зміцнення спостерігається в матеріалі складу (Fe-21,4Ga)-5% об.TiB_2, межа пружності якого досягає рівня майже 1000 МПа, а міцність наближається до 1500 МПа. Таке зміцнення матеріалу Fe-Ga значно більше, ніж у випадку з чистим залізом, що, можливо, обумовлено покращенням адгезійного зв'язку на межі фаз тугоплавка частинка - матриця. Різке погіршення механічних характеристик при введенні тугоплавких сполук в кількості більше ніж 5 % об. в чисте Fe, обмежує їх використання як легуючих компонентів для зміцнення.

Електроопір спечених матеріалів, отриманих із сумішей подвійного та потрійного складу, що містили від 11 до 18 % мас. Ga, характеризуються значеннями від 55 до 67 мкОм*см, що відповідає рівню електроопору галфенолів складу Fe-17…21 %ат.(21…23 % мас.)Ga (60…85 мОм□м). Загалом, відносно великий електроопір в функціональних матеріалах, що працюють як магнітострикційні, сприяє зниженню затрат на вихрові токи, тим самим покращує ефективність їх експлуатації.

РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА ПЕРЕВІРКА МАГНІТОСТРІКЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Ga

6.1 Обгрунтування вибору методу вимірювання магнітострикції досліджуваних матеріалів

Для феромагнітних матеріалів магнітострикція є явищем подовження або вкорочення в певному напрямку під впливом зовнішнього магнітного поля (рис.6.1, [163]).

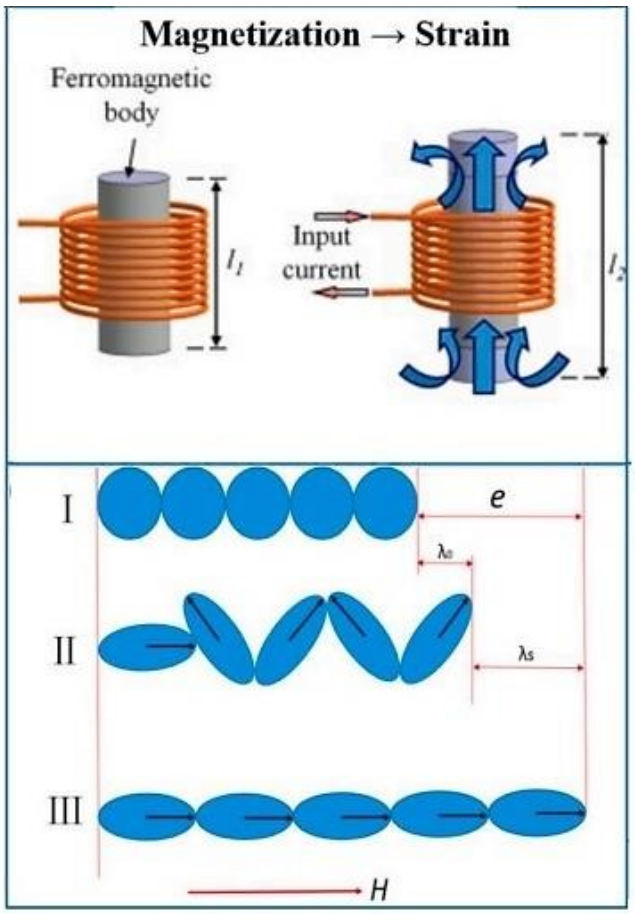


Рисунок 6.1 - Схематичний опис магнітострикційного ефекту (а) та зміна стану феромагнітних матеріалів при перетині температури Кюри (Tc) та накладанні зовнішнього магнітного поля (H) (б): I - Парамагнітний стан вище Tc; II - Спонтанна намагніченість нижче Tc; III - насичений стан у присутності зовнішнього магнітного поля насичення; $\lambda=\lambda_0+\lambda_s$ – коефіцієнт магнітострикції насичення [163]

Зазвичай, вимірюванню підлягає магнітострикційна константа λ (λ = Δl/l), де Δl і l відносяться до зміни довжини та вихідної довжини матеріалу відповідно. λ є безрозмірною величиною і виражається в ppm (10^{-6}). λ зростає зі збільшенням магнітного поля до насиченого значення (λs), яке використовується як показник магнітострикційних властивостей магнітних матеріалів.

Існує ряд методів, за допомогою яких спостереження явища магнітострикції можливе експериментально. За принципом вимірювання вони в основом розділяються на тензометричні та дилатометричні. При використанні тензометрії деформація зразка реєструється тензодатчиком, прикріпленим до досліджуваного зразка, а вимірюваною величиною є опір у разі тензодатчика або заряд у разі п'єзодатчика (рис.6.2, а). При вимірюванні магнітострікційних ефектів можливо виникнення помітних поверхневих ефектів [163]. До того ж, специфічна особливість багатьох тензодатчиків полягає в їх одноразовому використанні, що робить його малоперспективним в умовах виробництва. Застосування п’єзолектричних датчиків, які значно дорожчі, не завжди є доцільним, через те, що їхньої чутливості часто недостатньо.

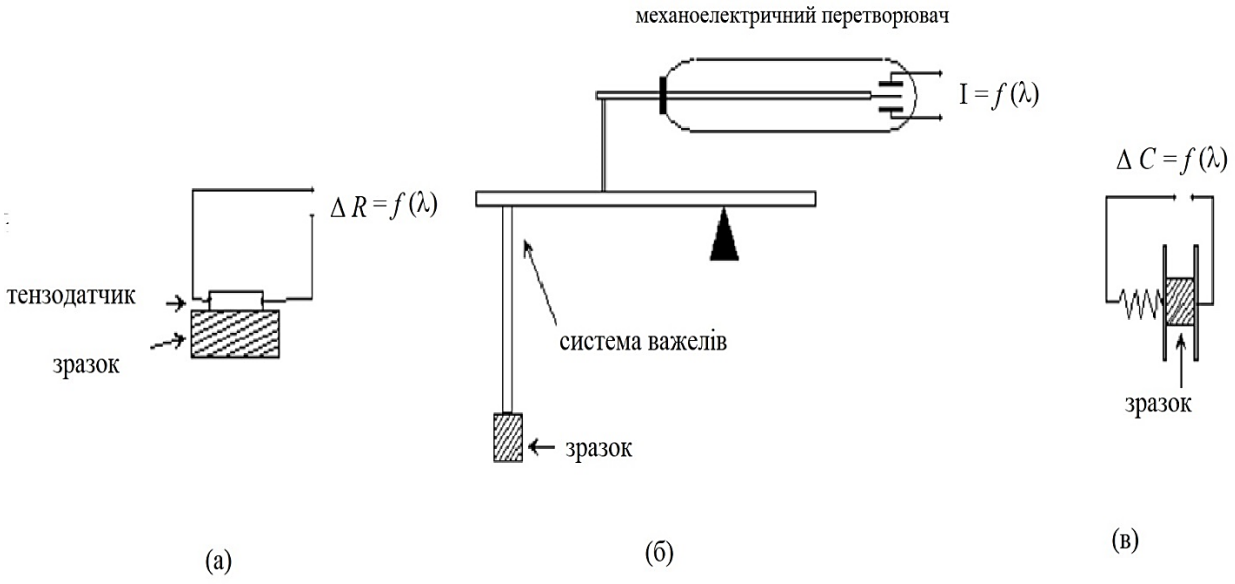


Рисунок 6.2 – Принцип вимірювання магнітострикції тензометричним (а) та дилатометричним (б) та (в) методами

При використанні дилатометричних методів зміна геометричних розмірів зразка реєструється з допомогою т. зв. дилатометричної комірки різної конструкції. Реєструючим елементом такого осередку може бути механоелектричний перетворювач (рис.6,2, б), або ємність, в простір між пластинами якої поміщений матеріал, що досліджується (рис.6,2, в). Принцип механоелектричного перетворювання теж має свої похибки, пов'язані з тертям у важелях та підвісках, механічні вібрації від працюючих поряд механімів, тощо. Похибки ємкісного методу обумовлені залежністю стану діелектрика (зазвичай, це повітряний простір між пластинами) від вологості повітря, наявнісю пилу, механічних вібрацій, іонізуючого випромінювання (лампи денного світла) і т.п.

Нівелювання більшості недоліків вищеперерахованих методів можливо при застосуванні порівняльної оцінки коефіцієнта магнітострикції, яка заснована на фіксації параметрів руху у зовнішньому магнітному полі зразків і еталону. У зв'язку з цим, для досліджень магнтостриикційцного ефекту ми застосували саме такий принцип оцінки в рамках ділитометричного підходу. І дійсно, якщо це поле періодично змінює напруженість і напрямок, зразок, що відіграє роль осердя котушки, починає здійснювати зворотно-поступальні коливання. Амплітуда цих коливань певним чином залежить від напруженості поля, а частота визначається частотою змінного струму, що створює магнітне поле. Оскільки осердя виконане з магнітом'якого матеріалу, за рахунок відсутності помітної залишкової намагніченості частота зворотно-поступальних коливань буде вдвічі більшою за частоту змінного струму, що живить котушку, бо за період струму живлення напруженість магнітного поля двічі досягне максимального за абсолютною величиною значення і двічі впаде до нуля. Разом із зворотно-поступальними коливаннями у змінному магнітному полі буде існувати зміна довжини феромагнітного осердя за рахунок магнітострикції. Вона буде відбуватися синхронно зі зворотно-поступальними коливаннями осердя за рахунок перемагнічування, бо, з одного боку, ці два явища мають одну й ту саму причину – зміну напруженості магнітного поля, - а з іншого

боку знак зміни довжини осердя в поздовжньому напрямку не залежить від напрямку цього поля. Щодо синфазності зворотно-поступальних коливань і змін довжини осердя нічого певного стверджувати не можна. Теоретично магнітострикція може як сприяти збільшенню амплітуди зворотно-поступальних коливань осердя у змінному магнітному полі, так і перешкоджати йому за певних фазових співвідношень (маються на увазі фази коливань самого магнітного поля, зворотно-поступальних механічних коливань осердя та коливань довжини осердя, зумовлених магнітострикцією). Матеріали на основі заліза у зовнішньому магнітному полі подовжуються, тож при синфазності коливань осердя за рахунок перемагнічування та коливань довжини осердя за рахунок магнітострикції слід очікувати збільшення амплітуди зворотно-поступальних коливань осердя з такого матеріалу у змінному магнітному полі, якщо матеріал проявляє помітну магнітострикцію. Для реєстрації наявності магнітострикції спочатку оцінюють амплітуду зворотно-поступальних коливань у змінному магнітному полі зразку матеріалу з відомою і малопомітною магнітострикцією, наприклад чистого заліза, і зразку з досліджуваного матеріалу за різних способів розміщення зразку і котушці: від вільного переміщення зразку до фіксації одного з його кінців. Дослід повторюють декілька разів, бо на його результат може впливати випадкове і небажане тертя осердя об каркас котушки, рух за інерцією та інші дестабілізуючі фактори. Усереднюють амплітуди переміщення зразків у змінному магнітному полі, або величини, пропорційні ним, розраховують прирощення можливого відносного подовження у порівнянні з еталоном і роблять висновок про наявність чи відсутність помітної магнітострикції у досліджуваному матеріалі.

6.2 Оцінка коефіцієнту магнітострикції матеріалів на основі системи Fe-Ga

З групи досліджуваних матеріалів, що пройшли механічні випробування, для магнітострикційних досліджень були обрані матеріали складу (%мас.): Fe-21,5Ga;Fe-19,3Ga-1,75Al; (Fe-21,5Ga)-5%об.TiC; (Fe-21,5Ga)-5%об.TiB_2 та (Fe-21,5Ga)-5%об.TiN, як є найбільш перспективними з точки зору поєднання магнітострикційних якостей з достатньо високими параметрами пружності і міцності (див.табл.5.2).

Визначення коефіцієнту магнітострикції потребує реєстрації достатньо малих лінійних переміщень. Наприклад, якщо ступінь відносного лінійного подовження зразку в магнітному полі λ сягає 400 ppm, то за висоти зразку 15 мм це відповідає його подовженню на 6 мкм.

На дослідному стенді, розробленому в рамках наукового співробітництва між ІПМ НАН України та ТОВ «МЕЛТА» (Київ), нами було проведено подібні випробування зразків, отриманих зі спеченого порошкового матеріалу Fe-Ga в магнітному полі, створеному котушкою з трьохсот витків мідного дроту в емалевій ізоляції, через яку протікав струм приблизно 2 А. Приблизна оцінка напруженості поля склала 40 кА/м, і в таких умовах, індикатор переміщень циферблатного типу з ціною поділки 10 мкм зафіксував подовження зразку приблизно на пів-поділки, що узгоджується з попередніми оцінками. Але зрозуміло, що така точність вимірювань не є прийнятною.

Для оцінювання магнітострикції порівняльним методом в матеріалах систем Fe-Ga з домішками і без них та Fe-Ga-Al користувалися дослідним стендом, принципова схема якого наведена на рис. 6. 1.

У склад обладнання входить силовий трансформатор живлення габаритною потужністю 110 ВА, що є достатнім для отримання потрібних величин змінного струму, що створює магнітне поле. Резистор R1 опором 5 Ом обмежує струм через котушку L1, осердям якої послуговує зразок досліджуваного матеріалу. Напруженість магнітного поля на осі котушки оцінювали за відомою формулою напруженості поля соленоїда:

$$H=N\cdot I/L, \qquad (6.1)$$

де N – кількість витків котушки; I – сила струму через котушку, А; L – довжина котушки, м.

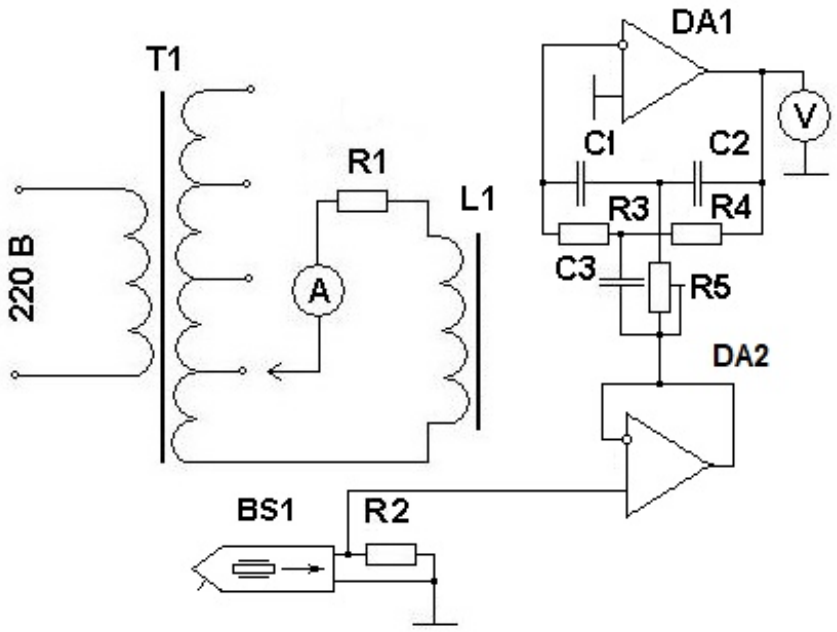


Рисунок 6.3. Принципова електрична схема обладнання для реєстрації можливої магнітострикції зразку феромагнітного матеріалу

Строго кажучи загальновідома формула напруженості поля (6.1) справедлива тільки для безкінечно довгого соленоїда (принаймні такого, діаметр якого набагато менший за довжину) з одношаровою котушкою і не враховує багатьох факторів, як-от: реактивної складової магнітного поля, поля розсіювання, багатошарової намотки котушки, коефіцієнта заповнення обмотки, тощо, - тож в даному випадку є наближеною. Проте вона дозволяє хоча б оцінити рівень напруженості магнітного поля.

Осердя для котушки виготовляли з досліджуваних матеріалів. У якості еталону для порівняння використовували зразок таких само форми і розміру, але виготовлений з чистого порошкового заліза. Струм через котушку L1 вимірювали амперметром змінного струму електромагнітної системи.

Основу для кріплення каркасу котушки зробили масивною, з матеріалу, що виключає паразитну вібрацію і механічні резонанси (в даному випадку використали будівельну кераміку). У якості чутливого елемента, що сприймає рух осердя в магнітному полі, використовували п'єзокерамічну головку BS1 звукознімача електрофона через її доступність та високу і нормовану, чутливість. Чутливість головки визначається як напруга, яку головка розвиває при коливанні голки з певною швидкістю на частоті 1 кГц, і вказується в паспорті. Зазвичай частотна характеристика головки теж нормується, але в даному випадку це не є вирішальним фактором, бо головка є не вимірювальним приладом а лише індикатором. Тож для оціночних розрахунків використовували стандартну чутливість головки, попередньо переконавшись, що на робочій частоті, в даному випадку 100 Гц, відсутні сторонні резонанси. П'єзокерамічна головка має високий внутрішній опір, тож для запобігання втрат напруги сигналу і погодження з низьким вхідним опором активного вузькосмугового фільтра на операційному підсилювачі DA1 використовували повторювач з високим вхідним опором на операційному підсилювачі DA2. Для запобігання т. зв. «тригерному ефекту» вхід повторювача був зашунтований резистором R2 з опором 1 МОм. Активний вузькосмуговий фільтр разом з вольтметром змінного струму утворюють селективний вольтметр, який реагує тільки на корисний сигнал з головки, що має частоту вдвічі більшу за частоту струму у мережі живлення, тобто 100 Гц. Загальний коефіцієнт передачі фільтра з повторювачем становить 25 разів або +28 дБ, тож за показаннями вольтметра можна однозначно визначити напругу, що знімається з головки – датчика руху зразку в магнітному полі котушки L1. В свою чергу за цією напругою, вважаючи, що рух голки головки в точності повторює рух зразку в магнітному полі, можна визначити амплітуду механічних коливань зразку за формулою (6.2)

$$l = UT/S, \qquad (6.2)$$

де l - амплітуда коливань голки головки, см; T – період коливань голки, с; U – напруга, що її розвиває головка, мВ; S – чутливість головки (мВ/см/с).

Для першої реалізації метода забезпечили вільний зворотно-поступальний рух осердя в магнітному полі котушки L1, для чого осердя в каркасі котушки встановили на пружину. Для виключення взаємодії пружини з магнітним полем котушки скористалися немагнітною пружиною з силіконової гуми.

За приростом амплітуди зворотно-поступальних коливань, віднесеної до висоти зразку, оцінювали величину перевищення відносного подовження зразку досліджуваного матеріалу у порівнянні з залізом $\Delta\lambda$.

Розраховані для зразків усіх досліджуваних складів значення $\Delta\lambda$ у випадку вільного руху осердя перевищують наведені в літературі значення λ, що свідчить про надто низьку точність такої реалізації. Скоріш за все завищені значення $\Delta\lambda$ зумовлені впливом інерції осердя на зворотному русі під впливом стисненої пружини у моменти зменшення напруженості магнітного поля до нуля. Окрім неточності, ще один недолік цього підходу полягає в тому, що при силі струму через котушку, більшу за 3,8А, осердя не коливаються, а втягуються в котушку, що призводить до втрати механічного контакту голки звукознімача з поверхнею зразку і подальшого можливого псування головки. Таким чином, застосування вільного коливання осердя в змінному магнітному полі не має перспектив ддя експрес-виявлення магнітострикції в матеріалі.

Застосування демпфування осердя з боку основи каркасу котушки виключає втрату контакту голки звукознімача з поверхнею зразку і дозволяє проводити експерименти на тому ж обладнанні, де пружину всередині каркасу котушки замінили на демпфер з вібропоглинаючого матеріалу (пінополіуретан, мікропориста гума, тощо). Демпфер виключає відносно великі переміщення осердя всередині каркасу котушки L1, але не заважає вібрації в невеликих межах. Методика вимірювань така ж сама, як у випадку зворотно-поступального руху осердя. Результати вимірювань і розрахунків свідчать про збереження тенденції до збільшення амплітуди вібрації у матеріалів на основі заліза, легованих ґалієм, у тому числі з додаванням твердих домішок, та ґалієм і алюмінієм. Але розраховані значення $\Delta\lambda$ знову призводять до завищених

значень у порівнянні з відомими значеннями відносного подовження монокристалічних сплавів при магнітострикції. Вірогідно, що застосування відносно м'якого вібропоглинаючого матеріалу, такого як пінополіуретан, у якості демпфера не виключає продовження руху за інерцією при зменшенні напруженості магнітного поля до нуля, а відносно твердого, такого як мікропориста гума, додає похибку за рахунок пружних зіткнень осердя з демпфером. Отже і ця реалізація непрямого метода не дає однозначної відповіді на питання, з чим пов'язане зростання амплітуди вібрації зразку в змінному магнітному полі.

Очевидно, що задля однозначної фіксації магнітострикції бажано зменшити рухомість одного з торців осердя, надавши іншому можливість вільно рухатися в змінному магнітному полі. При цьому жорстка фіксація одного з торців видається неприйнятною, бо виключала б вібрацію осердя в магнітному полі взагалі, тобто зробила б реалізацію непрямих методів неможливою. Найкращим став би демпфер, який виключав би відрив осердя від його поверхні і тим самим запобігав би поступальному рухові осердя за рахунок інерції, а з іншого боку виключав би пружні зіткнення осердя з демпфером. Обмеження амплітуди зворотного руху досягалося б малою здатністю матеріалу демпфера до стискання. Таким матеріалом може стати технічний пластилін, що його широко використовують для моделювання процесів обробки матеріалів тиском. Адгезійні властивості технічного пластиліну, шкідливі при такому моделюванні, в даному випадку стають у нагоді, бо практично виключають відрив осердя від демпфера навіть при максимальній амплітуді поступального руху. В той же час висока плинність пластиліну і низька здатність до стискання, що наближує його до рідини, ефективно протидіють пружним зіткненням при зворотному русі. У поєднанні з відсутністю помітної вібрації основи в першому наближенні можна вважати, що рух залізного осердя на пластиліновому демпфері відбувається виключно за рахунок перемагнічування в полі котушки. Тоді, якщо осердя з заліза, легованого ґалієм з твердими добавками, або без таких, та осердя з заліза,

легованого ґалієм і алюмінієм матимуть амплітуду зворотно-поступальних коливань більшу, ніж чисто залізне, тоді це збільшення з великою ймовірністю можна інтерпретувати, як вплив магнітострикції. Можна очікувати, що недоліком цього методу стане неможливість зафіксувати цей рух за допомогою такого простого датчика, як головка звукознімача за порівняно низьких значень напруженості магнітного поля всередині котушки. Але практика показала, що за напруженості магнітного поля приблизно 30 - 40 кА/м корисний сигнал впевнено фіксували за допомогою мілівольтметра змінного струму (у даному випадку використовували масово розповсюджений прилад В3-4) для осердь з усіх досліджуваних матеріалів. На основі розрахунку перевищень відносного подовження осердь, виготовлених з досліджуваних матеріалів відносно осердя з еталонного матеріалу (заліза) побудували відповідні залежності (рис. 6.3). Результати випробувань показують, що найвищим рівнем магнітострикції володіють матеріали подвійного складу Fe-21,5 % мас. Ga (вище 210 ppm). Меншими величинами магнітострикції характеризуються матеріали з дисперсними частинками тугоплавких сполук, серед яких, матеріал, що містить бориди, має максимальне значення (вище 180 ppm). Це корелює з максимальним ефектом зміцнення і зростанням границі пропорційності у разі добавки дібориду титану в структуру матеріалу Fe-Ga. Магнітострикція матеріалів з добавками нітридів та боридів титану приблизно однакова і є нижчою, ніж в матеріалі з діборидом титану (вище 160 ppm). Найгірші магнітострикційні властивості серед досліджуваних має матеріал складу Fe-19,3 % мас.Ga-1,75 % мас.Al (вище 130 ppm). Слід відзначити, що даний матеріал характеризується також найменшим рівнем пружності в умовах стискання та вигину порівняно з іншими матеріалами, що містять Ga.

Поясненням цього може бути те, що, на відміну від тугоплавких частинок, інертних до матриці, Al розчиняється в ній, що підтверджується даними РФА (див. таб.3.9, п. 3.4 розділу 3). Графіки залежностей відносного подовження зразку від напруженості магнітного поля аналогічні залежностям, отриманим в

результаті вимірювань тензометричним методом в постійному магнітному полі [160].

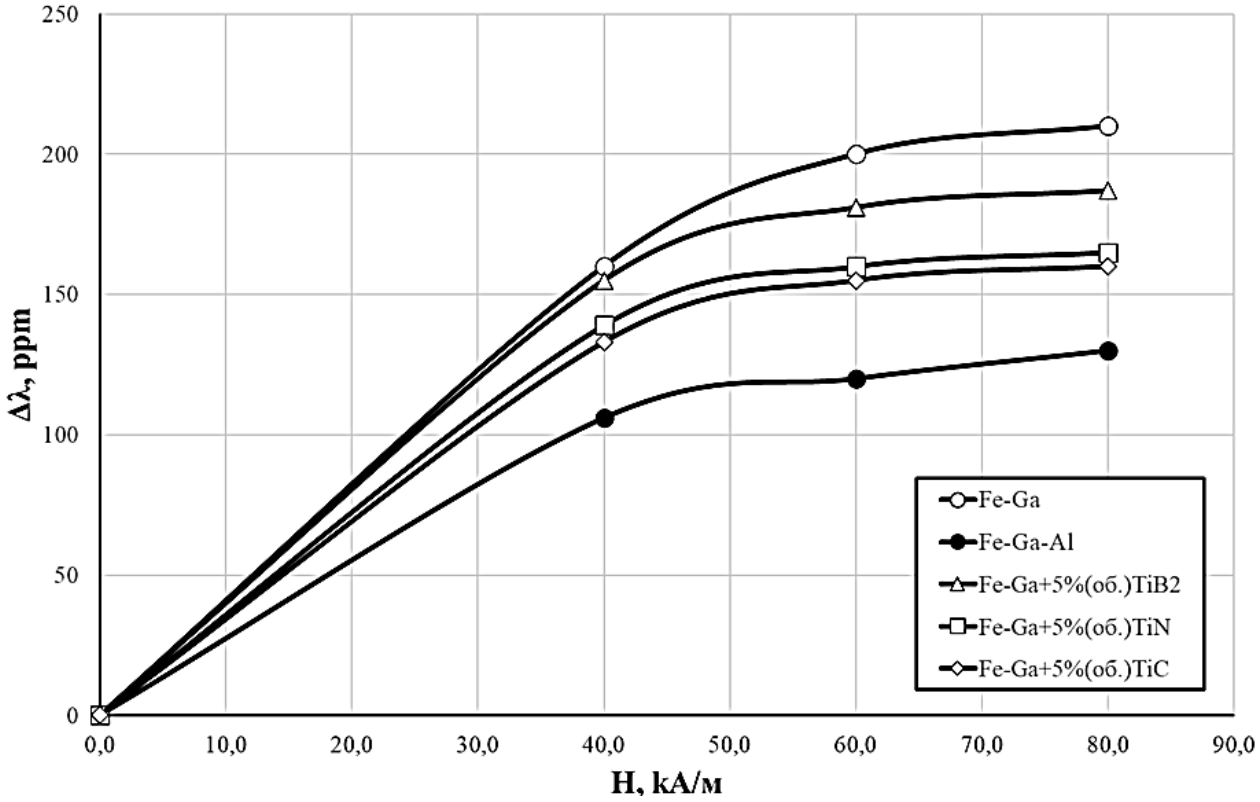


Рисунок 6. 3 - Залежності приросту відносного подовження зразків від напруженості змінного магнітного поля

Порівняння даних табл.6.1, показує, що розроблені нами матеріали мають рівень властивостей вище рівня комерційних магнітострикційних смартматеріалів близького складу, які зазвичай отримуються литвом та подальшою термомеханічною обробкою (прокатка). За рівнем магнітострикції наші порошкові матеріали наближаються до рівня галфенолів монокристальної будови в умовах, коли напруженість магнітного поля насичення є відносно низьким, що відповідає сучасним запитам радіоелектроніки.

Таблиця 6.1 – Властивості порошкових матеріалів, що пройшли випробування, та сучасних магнітострикційних смартсплавів функціонального призначення

Матеріал (склад)	Метод отримання	Коеф. магніто-стрикції λ, ppm	Поле насичен-ня, кА/м	Область застосування
Розроблені порошкові матеріали				
Fe-21,5Ga	Техн.схема, див. п.2.2.3	>210	80	Рекомендується для використання в умовах дії корозійного середовища (3% NaCl)
Fe-19,3Ga-1,75Al	-«-	>130	80	
Fe-21,5Ga–5 % об.TiB_2	Техн. схема, див. п.2.4.	>180	80	
Fe-21,5Ga –5 %об. TiN	-«-	>160	80	
(Fe-21,5Ga) – 5 % об.TiC	-«-	>150	80	
	-«-		80	
Сучасні магнітострикційні сплави (цит. по [164])				
$Fe_{81,6}Ga_{18,4}$	Магнетронне розпилення	~90	800	Дистанційні актуатори
$Fe_{81}Ga_{19}$	Литво + прокат	~110	-	Ультразвукові випромінювачі
$Fe_{80,5}Ga_{19,5}$	Метод направленої кристалізації	~200	16	Приводи,сенсори, засоби накопичування енергії
$Fe_{80}Ga_{20}$ (монокристал.)	Метод Бриджмена	~300	-	Біорозкладані механічноактивні імпланти
$Fe_{80}Ga_{10,2}Mo_{4,8}$	-	~117	1200	-«-
$Fe_{80}Al_{20}$	Магнетронне розпилення	~55	80	Промислові накопичувачі енергії
$Fe_{80}Ga_{14}Al_6$	Метод направленої кристалізації	~205	20	Перетворювачі та магнітострикційні приводи
$Fe_{30}Co_{70}$	Литво+прокатка	~116	96	Актуатори, силові генератори
AlN/FeGaB	Магнетронне розпилення	~70	10	Дистанційне механічне стимулювання для поліпшення клітинної проліферації
$CoFe_2O_4$	Метод ВСС-горіння	~197	400	Постійні магніти, доставка ліків, мікрохвильові пристрої
Tb-Dy-Fe/epoxy composites	-	~110	1600	Механічні пульти стимулювання для підвищення проліферація клітин

6.3 Висновки по розділом

Виготовлено дослідний стенд для дослідження руху зразків феромагнітних матеріалів в змінному магнітному полі та відпрацьовано декілька реалізацій непрямого методу оцінки магнітострикції матеріалів, заснованих на порівнянні параметрів руху зразків у зовнішньому магнітному полі в котушці індуктивності у вигляді соленоїда.

Встановлено, що найвищим рівнем магнітострикції володіють матеріали подвійного складу Fe-21,5 % мас. Ga (вище 210 ppm). Меншими величинами магнітострикції характеризуються матеріали з дисперсними частинками тугоплавких сполук, серед яких, матеріал, що містить TiB_2, має максимальне значення (вище 180 ppm), що корелює з максимальним ефектом зміцнення цього матеріалу. Матеріал складу Fe-19,3 % мас. Ga-1,75 % мас. Al, що має найнижчий рівень пружності на стискання та вигін серед досліджуваних матеріалів, характеризується також найменшим значенням магнітострикції (вище 130 ppm). Поясненням цього може бути те, що, на відміну від тугоплавких частинок, інертних до матриці, Al розчиняється в ній, що підтверджується даними РФА досліджуваних матеріалів.

За результатами дослідно-промислової апробації отримані кількісні оцінки добре погоджуються з відомими результатами досліджень магнітострикції у матеріалах системи Fe-Ga, що мають структуру, наближену до монокристалічної, а графіки залежності магнітострикції від напруженості магнітного поля аналогічні залежностям, отриманим в результаті вимірювань тензометричним методом в постійному магнітному полі. Приймаючи до уваги ці обставини і з огляду на доступність обладнання можна рекомендувати непрямий метод оцінки магнітострикції для експрес-контролю матеріалів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі **вирішена актуальна науково-технічна задача** розроблення новітніх порошкових магнітострикційних матеріалів з оптимальним комплексом магнітних і механічних характеристик та підвищеною корозійною стійкістю на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також вивчення закономірностей впливу технологічних режимів виготовлення на основні функціональні та фізико-механічні властивості спечених матеріалів.

1. На основі результатів дослідження фазо- та структуроутворення в процесі термічного синтезу сплавів системи Fe-Ga складу, близького до еквіатомного, встановлено, що отриманий сплав складається переважно з інтерметаліду Fe_3Ga_4(≥ 90 %), має відносно високі значення мікротвердості (5,5-7,0 ГПа) та відрізняється підвищеною крихкістю, що дозволяє його успішне використання після наступного подрібнення як дисперсної лігатури для отримання спечених, зокрема - магнітострикційних, матеріалів ґалфенолової групи.

2. Результати дослідження процесів сплавоутворення при синтезі модельних подвійних сплавів системи Al-Ga із вмістом Ga 10- 90 % (мас.) показали, що при збільшенні вмісту Ga в сплаві з 10 до 30 % (мас.) параметр гартки твердого розчину на основі Al збільшується, що, вірогідно, пояснюється максимальним насиченням розчину цим елементом, і відповідно максимально можливими деформаціями гратки Al в цих умовах. Подальше підвищення вмісту Ga в сплаві до 50 - 90 % (мас.) не викликає помітної зміни цього параметру.

3. Встановленоособливості впливу складу вихідної шихти та режимів спікання на структуру і властивості спечених матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених алюмінієм (50 - 90 % (мас.)). Показано, що для матеріалів з 90 % Al спікання навіть при 800 °С забезпечує практично безпористий стан пресовки (1…2 % пор), тоді як із зменшенням вмісту Al в шихті до 70 та 50 % пористість зразків після спікання навіть при

1200 °С складає 8… 10 %. Дослідження фазового складу спечених матеріалів даної групи показали, що основою структури матеріалу з 90 % Al є твердий розчин з Ga, з кристалами інтерметалідів подвійного складу, близького до Al_3Fe. Зі зменшенням вмісту % Al, доля інтерметалідів в структурі матеріалу зростає до 70-85 % об. Підвищення температури спікання приводить до формування інтерметалідів потрійного складу $Al_{2,3...3,5}$(Fe, Ga).

4. Вивчено вплив легуючих домішок Ni та Ga на процеси структуро- та фазоутворення при термічному синтезі композитів на основі систем Fe-(Ti-C) та Fe-(Ti-B_4C). Встановлено, що введення в вихідну шихту порошку Ni, або лігатурного сплаву еквіатомного складу (Fe - 55 % (мас.) Ga), сприяє формуванню більш дисперсних карбідів і боридів під час термічного синтезу. Показано, що період гратки та, відповідно, ступінь стихеометричності синтезованого карбіду титану зменшується зі збільшенням вмісту Ni у шихті, і, навпаки збільшується при введенні в шихту Ga у складі лігатурного сплаву з залізом.

5. В результаті дослідження процесів структуро- та фазоутворення при спіканні матеріалів системи Fe-Ga-Al в області концентрацій, збагачених залізом, встановлено, що усадка після спікання пресовок при 1150 ^{0}С збільшується при зростанні вмісту Ga у складі вихідної шихти, що обумовлено, вочевидь, більшим об’ємом рідкої фази та прискоренням дифузійних потоків в системі в його присутності. В той же час, збільшення вмісту Al в шихті призводить до помітного підвищення рівня пористості зразків після спікання.

6. Встановлено закономірності впливу компонентних складових вихідної шихти на основні механічні властивості спечених сплавів. Показано, що введення та 5 % (об.)TiB_2 в шихту складу Fe-21,5% (мас).Ga призводить до суттєвого зміцнення спеченого сплаву, границя пружності якого досягає рівня майже 1000 МПа, а міцність на стиск наближається до 1500 МПа.

7. Результати дослідження магнітних характеристик спечених сплавів різних компонентних складі показали, що найвищим рівнем магнітострикції (вище 210 ppм) відзначаються матеріали подвійного складу Fe-21,5 % (мас. Ga). Введення в склад сплаву дисперсних частинок тугоплавких сполук призводить до деякого зменшення рівня магнітострикції матеріалу (180 ppм). Найменшими значеннями магнітострикції (130 ppм) характеризуються сплави, додатково леговані алюмінієм (Fe-19,3Ga-1,75Al). В цілому, наведені показники перевищують рівень магнітострикції комерційних магнітострикційних матеріалів на основі Fe, легованих Ni, Co, V, Mo, Cr (50…100 ppм), та величин, отриманих іншими дослідниками на порошкових сплавах системи Fe-22Ga (80…150 ppм).

8. Встановлено позитивний синергетичний ефект ґалію та бору на корозійну стійкість залізовмісних матеріалів. Так, за рахунок введення у вихідну шихту складу Fe-Ti-B_4C ґалію у складі лігатури (до 30 % мас.) корозійна стійкисть спечених матеріалів підвищується з групи малостійких (8 бал для складів без ґалію) до корозійно стійких (4-5 бал для матеріалів з ґалієм).

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Магнітні матеріали. Енциклопедія Сучасної України. Редкол. : І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.] ; НАН України, НТШ. К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2017. URL: https://esu.com.ua/article-60246 (дата звернення 12.10.2024).

2. Olabi A.G. , Grunwald A. Design and application of magnetostrictive materials. *Materials and Design.,* 2008. Vol. 29, Issue 2. P. 469-483 https://doi.org/10.1016/j.matdes.2006.12.

3. Kawamiya N., Adachi K., Nakamura Yo. Magnetic properties and Mossbauer investigations of Fe–Ga alloys . *J. Physical Society of Japan, 1972.* Vol. 33/5. P. 1318–1327. https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90190-7.

4. Kawamiya, N. Adachi K. The magnetic properties of $(Fe_{1-x}M_x)_3Ga$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials,* 1983. Vol.31–34, Part 1, P.145-146. https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90190-7

5. Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Magnetostrictive properties of bodycentered cubic Fe–Ga and Fe–Ga–Al alloys. IEEE Trans. Magn. 2000. Vol. 36. , P. 3238-3240. DOI:10.1109/20.908752

6. U. Atzmony, M. P. Dariel, and G. Dublon, “Spin-orientation diagram of the pseudobinary TbxDy1 – xFe2 Laves compounds,” Phys. Rev. 1972. Vol.15, P.3565. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.3565.

7. Khachaturyan A. G. and Viehland D., Structurally heterogeneous model of extrinsic magnetostriction for fe-ga and similar. Magnetic alloys: Part I. Decomposition and confined displacive transformation,” Metall. Mater. Trans. 2007. A 38, P.2308–2316.

8. Golovin I. S., Palacheva V. V., Mohamed A. K., Balagurov A. M. Structure and Properties of Fe–Ga Alloys as Promising Materials for Electronics. Physics of Metals and Metallography, 2020, № 9, p. 851-893. https://doi.org/10.1134/s0031918x20090057.

9. J.P. Joule Esq. (1847) XVII. On t he effect s of magnet ism upon the dimensions of iron and steel bars , *Philosophical Magazine Series 3*, 30:199, 76-87, DOI: 10.1080/ 14786444708645656.

10. Hornreich, R., Rubinstein, H., & Spain, R. . Magnetostrictive phenomena in metallic materials and some of their device applications. IEEE Transactions on Magnetics, 1971, Vol. 7(1), P. 29–48. doi:10.1109/tmag.1971.1067004.

11. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения. М.: Мир, 1987. 416 с.

12. Гуманюк М. Н. Магнитоупругие датчики в автоматике. Киев: Техника, 1972. 201 с.

13. Васюра А. С. Електромагнітні елементи та пристрої систем управління і автоматики, ч. І. "Електромагнітні елементи аналогових пристроїв. Навч. посібник. Вінниця: ВДТУ, 2000. 146 с.

14. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М.: Наука, 1987. 160 с.

15. Spaldin N. A. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2010. 270 p.

16. Hoffmann, Paul O. Magnetic and Magnetostrictive Properties of Magnesium-Nickel Ferrites". Journal of the American Ceramic Society. 1957. Vol. 40 (7). P.250-252. doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12613.x.

17. Sugimoto, M. The Past, Present, and Future of Ferrites. Journal of the American Ceramic Society, 1999. Vol. 82 (2). P.269–280. doi:10.1111/j.1551-2916.1999.tb20058.x.

18. Sheykholeslami M. R., Allahdadi M., Zeighami M, Ghodsi M. Study of Acoustic Attenuation Trends in Permendur 49 Magnetostrictive Material. Materials Evaluation 2022. Vol. 80(9). P.44-50. DOI:10.32548/2022.me-04229.

19. Summers, E.M., Lograsso, T.A. & Wun-Fogle, M. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys. J Mater Sci, 2007. Vol. 42. P.9582-9594. https://doi.org/10.1007/s10853-007-2096-6.

20. Wang B.W., Busbridge S.C., Li Y. X. and all. Magnetostriction and magnetization process of Tb0.27Dy0.73Fe2 single crystal Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2000. Vol. 218, Issues 2–3. P.198-202. https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00409-1.

21. Atzmony, U., Dariel, M. P., and Dublon, G. Spin-orientation diagram of the pseudobinary Tb1−xDyxFe2 Laves compounds. Physical Review B, 1977. Vol. 15(7), P. 3565-3566. doi:10.1103/physrevb.15.3565.

22. Liu J.H., Jiang C.B., Xu H.B. Giant magnetostrictive materials. Sci. China, Ser. E: Technol. Sci. 2012. Vol. 55. P.1319. DOI:10.1007/s11431-012-4810-0

23. Atzmony U., Dariel M. P., Bauminger E.R., Lebenbaum D., Nowik I., Ofer S. Magnetic anisotropy and spin rotations in HoxTb1 – xFe2 cubic Laves compounds. Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 244. DOI:10.3390/ma15113884.

24. Chelvane J. A. , Palit M., Basumatary H., Pandian S. Magnetic properties of TbFe2 particles prepared by magnetic field assisted ball milling. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013. Vol. 343, P.144-148. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.088.

25. Yue Yuan, Tao Shen, Yue Feng, Chi Liu, Xin Liu, Shengxu Zhao. Tuning the structure, electricity, elasticity and magnetism of DyFe2 by doping Co atoms: A first-principle study. Physica B: Condensed Matter. 2023, Vol. 666. https://doi.org/10.1016/j.physb.2023.415051.

26. Kawamura N., Taniguchi T., Mizusaki S., Nagata Y., Ozawa T.C., Samata H. Functional intermetallic compounds in the samarium–iron system. Science and Technology of Advanced Materials 2006 Vol.7, P.46-51. DOI: 10.1016/j.stam.2005.11.004.

27. Hall R.C. Single-Crystal Magnetic Anisotropy and Magnetostriction Studies in Iron-Base Alloys . J. Appl. Phys. 1960. Vol. 31. P.1037–1038. https://doi.org/10.1063/1.1735741.

28. Yao Z., Tian X., Jiang L. Hao H., Zhang G., Wu S., Zhao Z., Gerile N. Influences of rare earth element Cedoping and melt-spinning on microstructure and

magnetostriction of Fe83Ga17 alloy. J. Alloys Comp.A, 2015. Vol. 637. P.431-435. DOI:10.1016/j.jallcom.2015.03.009

29. Patent US 8487487 B2. Magnetostrictive actuator of a medical ultrasound transducer assembly, and a medical ultrasound hand piece and a medical ultrasound system having such actuator. Timothy H.J., Dietz G. (2013).

30. Kawamiya N., Adachi K. The magnetic properties of (Fe1–xMx)3Ga. J. Magn. Magn. Mater. 1983. Vol.145. P.31-34. https://doi.org/10.1143/JPSJ.33.1318.

31. Huang M., Lograsso T.A. Effect of interstitial additions on magnetostriction in Fe–Ga alloys. J. Appl. Physics. 2008. Vol. 103. P.07B314. https://doi.org/10.1063/1.2829402

32. Wu Y., Chen Y., Meng C., Wang H., Ke X., Wang J., Liu J., Zhang T., Yu R., Coey J. M. D., Jiang C., Xu H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of ⟨100⟩ oriented directionally solidified Fe–Ga crystals // Physical Review Materials. 2019. V. 3. P. 033401. DOI:10.1103/PhysRevMaterials.3.033401

33. Wu W., Liu J., Jiang C. and Xu H. Giant magnetostriction in Tb-doped Fe83Ga17 melt-spun ribbons . Applied Physics Letters, 2013. Vol. 103. P. 262403.

34. https://doi.org/10.48550/arXiv.1307.2385.

35. Chopra H.D., Wuttig M. Non-Joulian magnetostriction. Nature, 2015. Vol. 521. P.340–343. DOI: 10.1038/nature14459.

36. Guruswamy S., Srisukhumbowornchai N., Clark A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M. Strong, ductile and low field-magnetostrictive alloys based on Fe–Ga. Scripta Materialia. 2000. V. 43. № 3. P. 239–244.

37. He Y., Han Y., Stamenov P., Kundys B., Coey J.M.D., Jiang C., Xu H. Investigating non-Joulian magnetostriction. Nature, 2018. Vol. 556. P.E5-E7. doi: 10.1038/nature14459.

38. Zhang Y.N., Cao J.X., Wu R.Q. Rigid band model for prediction of magnetostriction of iron-gallium alloys. Appl. Phys. Lett. 2010. Vol.96. P. 062508. DOI:10.1063/1.3318420

39. Zhang Y.N., Wang H., Wu R.Q. First-principles determination of the rhombohedral magnetostriction of Fe100–xAlx and Fe100–xGax alloys. Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. P. 224410. DOI: 10.1103/PhysRevB.86.224410.

40. Wang H., Zhang Y.N., Wu R.Q., Sun L.Z., Xu D.S., Zhang Z.D. Understanding strong magnetostriction in Fe100–xGax alloys. Sci. Rep., 2013. Vol. 3. P.3521. DOI:10.1038/srep03521

41. Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Cullen J.R. Effect of Quenching on the Magnetostriction of Fe1– xGax(0,13 < x < 0,21). IEEE Trans. Magn., 2001. Vol. 37 P. 2678–2680. DOI:10.1109/20.951272

42. Wuttig M., Dai L., Cullen J. Elasticity and magnetoelasticity of Fe–Ga solid solutions. Appl. Phys. Lett. 2002. Vol. 80. P. 1135–1137. https://doi.org/10.1063/1.1450045

43. Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L., Clark A.E., Wun-Fogle M. Structural transformations in quenched Fe–Ga alloys. J. Alloys Compd. 2003. Vol. 350. P. 95-101. DOI:10.1016/S0925-8388(02)00933-7

44. Khachaturyan A.G., Viehland D. Structurally heterogeneous model of extrinsic magnetostriction for Fe– Ga and similar magnetic alloys. Part II. Metall. Mater. Trans. A , 2007. Vol. 38. P. 2317–2328. 10.1007/s11661-007-9252-0

45. Ma T.Y., Hu S.S., Bai G.H., Yan M., Lu Y.H., Li H.Y., Peng X.L., Ren X.B. Structural origin for the local strong anisotropy in melt-spun Fe–Ga–Tb: Tetragonal nanoparticles. Appl. Phys. Lett., 2015. Vol. 106. P.112401. https://doi.org/10.1063/1.4915308.

46. Rahman N., Gou J., Liu X., Ma T., Yan M. Enhanced magnetostriction of Fe81Ga19 by approaching an instable phase boundary. Scripta Materialia, 2018. Vol. 146. P.200–203. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2017.11.048.

47. Clark, A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Extraordinary magnetoelasticity and lattice softening in bcc Fe–Ga alloys. J.Appl.Phys. 2003. Vol. 93. P.8621–8623. https://doi.org/10.1063/1.1540130.

48. Wu W., Jiang C.B. Improved magnetostriction of Fe83Ga17 ribbons doped with Sm. Rare Metals. 2017. Vol. 36. P.18–22. 10.1007/s12598-016-0758-8.

49. Patent US 2012/0143046A1 Stadler Bethanie, Reddy Kotha Sai Madhukar, Rekenthaler Douglas A. Electro-chemical-deposition of galfenol and the uses there of, (2012).

50. Patent US 8,823,221B1 J. P. Teter. Optimized galfenol-type magnetostrictive actuator (2014).

51. Patent US 8766495B2 Ueno S. Toshiyuki, Ikehata Yoshio, Yamada S. Power generation element and power generation apparatus including the power generation element, (2014).

52. Na S.-M., Galuardi J., Flatau A.B. Consolidation of (001)- Oriented Fe–Ga Flakes for 3-D Printing of Magnetostrictive Powder Materials. IEEE Trans. Magn. 2017. Vol. 53. P.11-148 DOI:10.1109/TMAG.2017.2697865.

53. Kubaschewski O. Iron-Binary Phase Diagrams. Springer , Berlin, 1982. http://link.springer.com/book/10.1007%2F978-3-662-08024-5.

54. Köster, W and Gödecke, T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at.% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. I. Das Diagramm der raumzentrierten Phasen. Z. Metallkd., 1977. Vol. 68, No. 9. P.582- 589. https://doi.org/10.1515/ijmr-1977-680902.

55. Köster W., Gödeke T. Uber den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at % Ga und dessen Abhandidkeit von der Warme behandlung. II. Das Gleichgewichtsdiagramm. Z. Metallkd., 1977. Vol. 68. P. 758–764.

56. Köster, W. and Gödecke, T. Über den Aufbau des Systems Eisen-Gallium zwischen 10 und 50 at.% Ga und dessen Abhängigkeit von der Wärmebehandlung. Z. Metallkd., 1977. Vol. 68. No.10. P.661-666. https://doi.org/10.1515/ijmr-1977-681003.

57. Dasarathy, C., Hume-Rothery, W. The system iron-gallium. Proceedings of the Royal Society. Seria A. (London), 1965, V. 286, P. 141–157. https://doi.org/10.1098/rspa.1965.0135.

58. Bras J., Couderc J., Fagot M., Ferre J. Transformation ordered-disordered solution in Fe–Ga. J. Acta Metall. 1977. Vol. 25. P. 1077–1084. https://doi.org/10.1016/0001-6160(77)90137-7

59. Okamoto, H. The Fe-Ga (Iron-Gallium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1990, V.115, P. 76–581 . https://doi.org/10.1007/BF02841721.

60. Ikeda O., Kainuma R., Ohinuma I. Phase equilibria and stability of ordered bcc phases in the Fe-rich portion of the Fe–Ga system. J. Alloys Compd. 2002. V. 347. P. 198–205. DOI:10.1016/S0925-8388(02)00791-0.

61. Odusote Yisau Jabar, Jamiu Adelakun Adedayo. Thermody-namics and vacuum distillation studies of liquid Al–Ga and In–Sn alloys. Physics and Chemistry of Liquids. 2017. Vol. 56. doi:10.1080/00319104.2017.1346095.

62. Patent US4358291A. URL: https://patents.google.com/patent/US4358291A/en (дата звернення 12.10.2024).

63. Woodall. J. M., Ziebarth J. A. The Science and Technology of Al-Ga Alloys as a Material for Energy Storage, Transport and Splitting Water. ASME 2007. 2nd Energy Nanotechnology International Conference. doi:10.1115/enic2007-45014.

64. Wang Yu, Y., Wang S., X., Wang Q., and Liu, J. Semisolid Al–Ga composites fabricated at room temperature for hydrogen generation. RSC Advances, 2020. Vol.10(17), P.10076-10081. doi:10.1039/c9ra10906d.

65. Raghavan, V. Al-Fe-Ga (Aluminum-Iron-Gallium). Journal of Phase Equillibria and Diffusion. 2008. Vol. 29(516). https://doi.org/10.1007/s11669-008-9414-9.

66. Zhou, Yan, Wang, Bowen, Li, Shuying, Huang, Wenmei and Cao, Shuying. Phase diagram of the iron-rich portion in the iron–gallium–aluminum ternary system. International Journal of Materials Research, vol. 99, no. 3, 2008, pp. 251-256. https://doi.org/10.3139/146.101631.

67. Golovin I. S., Palacheva V., Mohamed A., Balagurov A., Bobrikov I., Samoylova N., and Sumnikov S., “Phase transitions in metastable Fe–Ga alloys,” SENSORDEVICES 2019, The Tenth International Conference on Sensor Device Technologies and Applications. (IARIA, 2019), pp. 13–

16.https://personales.upv.es/thinkmind/dl/conferences/sensordevices/sensordevices_2019/sensordevices_2019_2_10_28002.pdf

68. Sun M., Wang X., Wang L., Wang H., Jiang W., Liu W., Hao T., Gao R., Gao Yu., Zhang T., Wang L., Fang Q., Liu C. High-temperature order-disorder phase transition in Fe-18Ga alloy evaluated by internal friction method. J. Alloys Compd. 2018. Vol. 750. P. 669–676.

69. Mohamed A.K., Palacheva V.V., Cheverikin V.V., Zanaeva E.N., Cheng W.C., Kulitckii V., Divinski S., Wilde G., Golovin I.S. The Fe–Ga phase diagram: revisited. J. Alloys Compd. 2020. Vol. 846. 156486. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156486

70. Palacheva V.V., Emdadi A., Emeis F., Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Divinski S.V., Wilde G., Golovin I.S. Phase transitions as a tool for tailoring magnetostric tion in intrinsic Fe–Ga composites. Acta Materialia. 2017. Vol. 130. P. 229–239.

71. Golovin I.S., Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Sumnikov S.V., Mohamed A.K. Cooling rate as a tool of tailoring structure of Fe-(9-33%) Ga alloys. Intermetallics. 2019. Vol. 114. P. 106610.

72. Jin T., Wang H., Golovin I.S., Jiang C. Microstructure investigation on magnetostrictive Fe100–xGax and (Fe100 – xGax)99,8Tb 0,2 alloys for $19 \leq x \leq 29$. Intermetallics. 2019. Vol. 115. P. 106628.

73. Emdadi, A. A., Cifre, J., Dementeva, O. Y., & Golovin, I. S. (2015). Effect of heat treatment on ordering and functional properties of the Fe–19Ga alloy. Journal of Alloys and Compounds. Vol. 619. P. 58-65. doi:10.1016/j.jallcom.2014.08.231.

74. Matyunina, M. V., Zagrebin, M. A., Sokolovskiy, V. V., Pavlukhina, O. O., Buchelnikov, V. D., Balagurov, A. M., & Golovin, I. S. Phase diagram of magnetostrictive Fe-Ga alloys: insights from theory and experiment. Phase Transitions, 2018, Vol. 92(2). P. 101–116. https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1556268

75. Xing, Q., Du, Y., McQueeney, R. J., & Lograsso, T. A. (2008). Structural investigations of Fe–Ga alloys: Phase relations and magnetostrictive behavior. Acta Materialia, Vol. 56(16), P. 4536–4546. doi:10.1016/j.actamat.2008.05.011.

76. Grigorieva T. Kovaliova S. G. Senyut V. Thermobaric Sintering of Mechanocomposites of the System Fe-Ga. Journal of Materials Science and Engineering B, 2015. Vol. 5(8). P.270-276. DOI:10.17265/2161-6221/2015.7-8.003.

77. Na S. M., Galuardi, J., Flatau, A. B. Consolidation of (001)-Oriented Fe–Ga Flakes for 3-D Printing of Magnetostrictive Powder Materials. IEEE Transactions on Magnetics, 2017. Vol. 53(11). P.1-4. doi:10.1109/tmag.2017.2697865.

78. Summers E.M., Lograsso T.A., Wun-Fogle,M. Magnetostriction of binary and ternary Fe–Ga alloys. Journal of Materials Science, 2007. Vol.42(23), P.9582–9594. doi:10.1007/s10853-007-2096-6.

79. Clark A.E., Wun-Fogle M., Restorff J.B., Lograsso T.A., Cullen J.R. Effect of Quenching on the Magnetostriction of Fe1– xGax(0,13<x< 0.21). IEEE Trans. Magn. 2001. Vol. 37. P.2678–2680.

80. Clark, A.E., Restorff J.B., Wun-Fogle M., Lograsso T.A., Schlagel D.L. Extraordinary magne-toelasticity and lattice softening in bcc Fe-Ga alloys. J.Appl.Phys. 2003. Vol. 93. P. 8621–8623.

81. Liu Y., Li J., Gao X. Effect of Al substitution for Ga on the mechanical properties of directional solidified Fe–Ga alloys. J. Magn. Magn. Mat. 2017. Vol. 423. P.245–249.

82. Golovin I.S., Palacheva V.V., Zadorozhnyy V.Yu., Zhu J., Jiang H., Cifre J., Lograsso T.A. Influence of composi tion and heat treatment on damping and magnetostrictive properties of Fe-18%(Ga + Al) alloys. Acta Materialia. 2014. Vol. 78. P. 93–102

83. Bormio-Nunes C., Turtelli R.S., Mueller H.,Gr}ssinger R., Sassik H., Tirelli M.A. Magnetostriction and structural characterization of Fe-Ga-X (X= Co, Ni, Al) moldcast bulk. J. Mag. Mat. Mag,. 2005. Vol. 820. P.290-291.

84. Cooper, B. R.. Magnetoelastic Effects and the Magnetic Properties of Rare-Earth Metals. Physical Review Letters, 1967. Vol. 19(16), P.900–903 doi:10.1103/physrevlett.19.900.

85. He Y.K., Ke X.Q., Jiang C.B., Miao N.H., Wang H., Coey J.M.D., Wang Y.Z., Xu H.B. Interaction of Trace Rare-Earth Dopants and Nanoheterogeneities Induces Giant Magnetostriction in Fe–Ga Alloys. Adv. Funct. Mater. 2018. Vol. 28. P. 1800858.

86. Wu Y., Chen Y., Meng C., Wang H., Ke X., Wang J., Liu J., Zhang T., Yu R., Coey J. M. D., Jiang C., Xu H. Multiscale influence of trace Tb addition on the magnetostriction and ductility of ⟨100⟩ oriented directionally solidified Fe–Ga crystals. Physical Review Materials, 2019. Vol. 3. P. 033401.

87. Golovin I.S., Balagurov A.M., Palacheva V.V., Emdadi A., Bobrikov I.A., Churyumov A.Yu, Cheverikin V.V., Pozdniakov A.V., Mikhaylovskaya A.V., Golovin S.A. Influence of Tb on structure and properties of Fe–19% Ga and Fe–27% Ga alloy. J. Alloys Compd. 2017. Vol. 707. P. 51–56.

88. Yao Z., Tian X., Jiang L. Hao H., Zhang G., Wu S., Zhao Z., Gerile N. Influences of rare earth element Cedoping and melt-spinning on microstructure and magnetostriction of Fe83Ga17 alloy . J. Alloys Compd. 2015. Vol. 637. P. 431–435.

89. Wu W., Liu J., Jiang C. Tb solid solution and enhanced magnetostriction in Fe83Ga17 alloys. J. Alloys Compd. 2015. Vol. 622. P.379–383.

90. Suzhou a-One Special Alloy Co, Lt, URL: https://www.ecvv.com/product/4792039.html, (дата звернення 13.12.2024).

91. Гуревич; Кюрбасепп; Быков И.Д., Дубров Г.Л., Бокий Ю.Ф., Сахнов В.Т., Зубкова В.Т. Опыт изготовления инструмента из карбидосталей. Порошковая металургия. № 5, 1984.с.40-44.

92. Ковальченко М. С. Металоподібні тугоплавкі сполуки та матеріали на їхній основі . Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс] . Редкол. : І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.]; НАН України, НТШ. – К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2018. URL:

https://esu.com.ua/article-66673https://esu.com.ua/article-66673 (дата звернення 14.12.2024).

93. Ковальченко М. С. Матеріали на основі бору, карбіду бору та бориду. Енциклопедія Сучасної України. ред. І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк та ін. НАН України, НТШ. К.: Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2018. URL : https://esu.com.ua/article-66966 (дата звернення 12/10/2024. (дата звернення 14.12.2024).

94. Chaus A.S. , Dománková M. Unknown high-speed steel. Materials Letters, 2021. T. 292. P. 129653. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.

95. Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р. Карбидостали. М.: Металургия, 1988., 144с.

96. Кюрбасепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. Таллин. Валгус. ТГУ,1991. 164.

97. X. Gao, J. Li, J. Zhu, Jie Li, and M. Zhang. Effect of B and Cr on Mechanical Properties and Magnetostriction of Iron-Gallium Alloy. Mater. Trans., 2009. Vol. 50, P.1959-1963 https://doi.org/10.2320/matertrans.M2009061.

98. Lou, J., Insignares, R. E., Cai, Z., Ziemer, K. S., Liu, M., & Sun, N. X. Soft magnetism, magnetostriction, and microwave properties of FeGaB thin films. Applied Physics Letters, 2007. Vol. 91(18), P.182504. doi:10.1063/1.2804123.

99. Clark, A. E., Restorff, J. B., Wun-Fogle, M., Hathaway, K. B., Lograsso, T. A., Huang, M., & Summers, E. (2007). Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X (X = C, V, Cr, Mn, Co, Rh) alloys. Journal of Applied Physics Vol. 101(9), 09C507. doi:10.1063/1.2670376.

100. Grigorieva T., Kovaleva S., Senyut V., Vityaz P., Lyakhov N. Thermobaric Sintering of Mechanocomposites of the System Fe-Ga. Journal of Materials Science and Engineering B . 2015, Vol. 5(7-8). P. 270-276. DOI:10.17265/2161-6221/2015.7-8.003

101. Emily E. Moore, Patrice E.A. Turchi , Alexander Landa, Per Söderlind, Benoit Oudot, Jonathan L. Belof, Stephen A. Stout and Aurélien Perron. Development of a

CALPHAD Thermodynamic Database for Pu-U-Fe-Ga Alloys. Applied Scienses. 2019, 9(23), 5040 https://doi.org/10.3390/app9235040

102. Vegard, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. Z. Physik 5, Vol. 17–26 (1921). https://doi.org/10.1007/BF01349680.

103. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. «Наука», 1971, 400 с.

104. Дутчак Я. Й. Рентгенівський практикум. Львів: “Вища школа”, 1975. 92 с.

105. Metallography, Microstructures, and Phase Diagrams. Aluminium and Aluminium Alloys. ASM Speciality Handbook. ed. J.R. Davis, 1996. ; Коваленко В.С. Металлографические реактивы. Справ. М.: Металлургия, 1981. 120 с.

106. Srivastava S., Mohan S. Study of Wear and Friction of Al-Fe Metal Matrix Composite Produced by Liquid Metallurgical Method. Tribology in industry, 2011. Vol.33, No.3. P.128–137.

107. Gedevanishvili S. and S. C. Deevi. Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+Al elemental route. Materials Science and Engineering: A, 2002. Vol. 325(1-2). P.163-176.

108. Gao, Haiyan, et al. Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis. Intermetallics, 2009. Vol. 17(12), P. 1041-1046.

109. Вдосконалення процесів отримання алюмоматричних композитів на основі системи Al-TiC методами термічного синтезу та гарячого штампування. Дис. к.т.н. Шишкіної Ю.О., 2018, ІПМ НАНУ, 217 с.;

110. Технологічні засади створення порошкових матеріалів на основі інтерметалідної системи Fe-Al. дис. к. т. н. Толочиної О.В., 2021, ІПМ НАНУ, 200 с.

111. Massalski TB. Phase diagrams of alloy systems. In: Massalski B, editor. Binary alloy phase diagrams. 2nd ed. Materials Park (OH): ASM International; 1992. p. 149.

112. Dey P. P., Sahu S., Banerjee P. S., M. Ghosh. A review on metallurgical features of hot-dip aluminized steel. Engineering Research Express, 2023. Vol.5, 012002. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2631-8695/acb902/pdf..

113. Wang D. , Shi Z., Zou L. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate. Applied Surface Science, 2003. Vol.214. P. 304-311. https://doi.org/10/1016/SO169-4332(03)00505-1.

114. Basariya M., Mukhopadhyay N. Structural and Mechanical Behaviour of Al-Fe Intermetallics. EBOOK(PDF), 2018, ISBN978-1-83881-298-0, 226 p. https://doi.org/10.5772/intechopen.68256.

115. Restor J.B., Wun-Fogle M., Clark A.E., Lograsso T.A., Ross A.R., Schlagel D.L. Magnetostriction of ternary Fe-Ga-X alloys (X = Ni, Mo, Sn, Al). J. Appl. Phys., 2002, vol. 91, no. 10, pp. 8225-8227. doi: 10.1063/1.1452220;

116. Golovin I.S., Palacheva V.V. , Bazlov A.I. , Cifre J. , Pons J. Structure and anelasticity of Fe3Ga and Fe3(Ga, Al) type alloys. Journal of Alloys and Compounds, 2015. Vol. 644. P. 959-967. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.150

117. Pocheć E., Jóźwiak S., Karczewski K., Bojar Z. Fe–Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions. Journal of alloys and compounds, 2011, V. 509 (4), p. 1124-1128. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.074].4

118. Murray, J. L. Fe–Al binary phase diagram. Alloy Phase Diagrams. ASM International. 1992, p. 54.

119. Зиман З.З. Основи структурної кристалографії: Навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів. Харьків: ХНУ ім. В.Н.Каразіна, 2008. 212 с.

120. Connétable D. and Maugis P. First principle calculations of the k-Fe3AlC perovskite and ironealuminium intermetallics. Intermetallics, 2008, Vol. 16 (3), pp. 345-352.

121. Мехед А.А., Андрющенко В. А. Влияние нестехиометричности карбидной фазы системы Fe-A-C на её электронную структуру и магнитные свойства Металофізика і новітні технології. 2014, т. 36, № 11, с. 1443—1452. http://mfint.imp.kiev.ua/ua/abstract/v36/i11/1443.html.

122. Grigorieva T., Kovaleva S., Senyut V., Vityaz P. and Lyakhov N. Thermobaric Sintering of Mechanocomposites of the System Fe-Ga. Journal of Materials cience

and Engineering B, 2015.Vol. 5(8). P.270-276. DOI:10.17265/2161-6221/2015.7-8.003.

123. Porter D. A., Easterling K. E., Sherif M. Y. Phase Transformations in Metals and Alloys. 2009. 520 p. DOI: 10.1201/9781003011804.

124. Storms E. K. The Refractory. Academic Press. 2013. EBOOK. ISBN:9781483271774, 1483271773. 300 p.

125. Murray, J.L. The Fe−Ti (Iron-Titanium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams 2, 320–334 (1981). https://doi.org/10.1007/BF02868286

126. Hansen, M. Constitution of Binary Alloys. McGraw-Hill Book INC, New York, 1958. 1217 P.

127. Репина Э.И., Чапорова И.Н. – В кн.. Диаграммы состояния карбид- и нитридсодержащих систем. Киев. АН УССР, 1980, с. 146-154.

128. Еременко В.Н., Третьяченко Л.А. Тройные системы титана с переходными металлами IV-VI групп.-Киев: Наук.думка, 1987. 232 с.

129. Zhiqiang Zhang, Ping Shen, Qichuan Jiang. Differential thermal analysis (DTA) on the reaction mechanism in Fe-Ti-B4C system. Journal of Alloys and Compounds, 2008. Vol.463(1-2). P.498-502 https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.056.

130. Shampa A. Ravi Chandran K.S. TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: Synthesis, microstructure, and mechanical properties. Metallurgical and Materials Transactions A , 2002. Vol. 33(11):3489-3498. DOI:10.1007/s11661-002-0336-6.

131. Shampa A. Ravi Chandran K.S. TiB whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: Synthesis, microstructure, and mechanical properties. *Metallurgical and Materials Transactions A* , 2002. Vol. 33(11):3489-3498. DOI:10.1007/s11661-002-0336-6.

132. Merzhanov A.G.History and recent developments in SHS. Ceramics International Vol. 21(5), 1995, Pages 371-379, https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)96211-7.

133. Лузан С.О. Ситников П.А. Самопоширюваний високотемпера-турний синтез: стан, проблеми та перспективи розвитку. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки Галузеве машинобудування.. 2022. Том 33 (72), № 6. С. 17-23. . DOI https://doi.org/10.32782/2663-5941/2022.6/04.

134. Borovinskaya, I., Levashov, E., Maksimov Yu. and all. Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. History, Theory, Technology, and Products 2017. eBook ISBN: 9780128041888.

135. Сосновський В.А., Баглюк Г.А., Слысь И.Г. Спекание порошкових материалов без использования проточних сред (обзор). Порошковая металургия. 2010, № 11/12. с. 140-149.

136. Туров Ю.В., Хусид Б.М., Ворошнин Л.Г., Хина Б.Б., Козловский И.Л. Газотранспортные процеси при спекании порошковой композиции железо-карбид бора. Порошковая металлургия, 1989, № 8, с. 38-43.

137. Баглюк Г.А., Івасишин О.М., Стасюк О.О., Саввакін Д.Г. Вплив компонентного складу шихти на структуру та властивості спечених титаноматричних композитів з високомодульними сполуками. Порошковая металлургия. 2017. № 1/2. С. 147-159.

138. Katsuya Kudaka, Kiyokata Iizumi, Takeshi Sasaki. Mechano-chemical Syntheses of Titanium Carbide, Diboride and Nitride. Journal of the Ceramic Society of Japan. Vol.107, Issue 1251.P. 1019-1024. https://doi.org/10.2109/jcersj.107.1019.

139. Шевченко О.М. Карбидостали. Виды и способы их получения (Обзор). Современные проблемы физического материалове-дения. Сер. Физико-химические основы технологии порош-ковых материалов. 2011. Вып. 20. С. 51-64.

140. Пашинский В.В., Субботина М.Г. Изучение влияния термической обработки на структуру и свойства спеченных сплавов TiC-Ti-Ni, TiC-Ni-Fe. Восточно-Европейский жури, передовых технологий. 2014. № 5(5). С. 39-45.

141. Zhang Z., Shen P, Jiang Q. Differential thermal analysis (DTA) on the reaction mechanism in Fe-Ti-B4C system. J. Alloys C.ompd. 2008. Vol. 463. P. 498-502.;

142. Баглюк Г.А., Максимова Г.А., Мамонова А.А., Гончарук Д.А. Особенности структуро- и фазообразования при термическом синтезе сплавов системы Fe-Ti-Ni-C. Порошкова металургія. 2020. № 3/4. С. 69-79 ;

143. Гончарук Д.А., Баглюк Г.А. Реакционный термический синтез композитной губки из брикетированных порошковых смесей систем Fe-Ti-B-C. Вісн. Нац. тех. ун-ту України “Київський політехнічний інститут ”. Сер. Машинобудування. 2011. № 61. С. 155-159.

144. Ворошнин, Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия. Минск: Наука и техника, 1981.296 с.

145. Зорин, А.А., Каспарова Н.И., Хохлов О.В. Исследование коррозионного и электрохимического поведения борированных сталей. Защита металлов, 1989. Т. 25, № 3. С. 390-3984.

146. Химушин, Ф.Ф. Нержавеющие стали / Ф.Ф. Химушин. - М.: Металлургия, 1967. 798 с.

147. Елагин В.И. Захаров В.В. Дриц А.М. Структура и свойства сплавов системы Al–Zn–Mg. М. Металлургия, 1982. 219 с.

148. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. Standard Potentials in Aqueous Solution (IUPAC). New York–Basel: Marcel Dekker Inc., 1985. N-York: Wiley Intersci., 1976. 148 p.

149. Milazzo G., Caroli S., Sharma V. K.; Ed. by Milazzo G. Tables of Standard Electrode Potentials, Wiley: London, 1978. 421 p.

150. Swift E. H., Butler E.A. Quantitative measurements and chemical equilibria 1972. 719 p.

151. Хома М. С. Корозієстійкі сплави та матеріали. Енциклопедія Сучасної України [Електронний ресурс]. Редкол.: І. М. Дзюба, А. І. Жуковський, М. Г. Железняк [та ін.]; НАН України, НТШ. К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2014. Режим доступу: https://esu.com.ua/article-5944.

152. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющих сталей, сплавов и чистых металлов: Справ. М.: Металлургия, 1982. 120 с.

153. Панчешная В. П., Княжева В. М., Клименко Ж. В., Антонова М. М. Защита металлов, 1980, т. 16, № 6, с. 684–691.

154. Petculescu G., Wu R., McQueeney R. Magnetoelasticity of bcc Fe-Ga alloys.Handbook of Magnetic Materials, 2012. Vol.20. P. 123-226.

155. Summers E.M., Lograsso T.A., Snodgrass J.D., Slaughter J.C. Magnetic and mechanical properties of polycrystalline Galfenol. Act. Mater. Behav. Mech. 2004. Vol. 5387. P. 448–459.

156. Li J.H., Gao X.X., Zhu J., Bao X.Q., Xia T., Zhang M.C. Ductility, texture and large magnetostriction of FeGa-based sheets. Scr. Mater., 2010. Vol. 63. P. 246– 249.

157. Li J., Liu Y., Li X., Mu X., Bao X., Gao X. Effects of rolling conditions on recrystallization microstructure and texture in magnetostrictive Fe–Ga–Al rolled sheets. J. Magn. Magn. Mater. 2018. V. 457. P. 30–37.

158. Yasuda H.Y., Oda Y., Aoki M. And all. Multimode pseudoelasticity in Fe–23.8 at% Ga single crystals with D03-structure Intermetallics, 2008. Vol., № 11-12, p. 1298-1304 https://doi.org/10.1016/j.intermet.2008.08.005.

159. Jamroziak K., Roik T. New Antifriction Composite MaterialsBased on Tool Steel Grinding Waste. WIT Transactions on Engineering Sciences. 2019. Vol 124. P. 151-159. doi:10.2495/MC190151.

160. Yangkun He, Chengbao Jiang , Wei Wu and all. Giant heterogeneous magnetostriction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping. Acta Materialia. Volume 109, 1 May 2016, Pages 177-186. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.056.

161. Кучерук І.М., Горбачук І.Т., Луцик П.П. Загальний курс фізики. В 3 т. , Т.2. Електрика і магнетизм. К.: Техніка, 2001. 475с.

162. Mechanical Engineers' Handbook, Volume 1: Materials and Engineering Mechanics. Germany, Wiley, 2015. e-book. 1023 p. https://www.google.com.ua/books/edition/Mechanical_Engineers_Handbook_Volume_1/CWSRBgAAQBAJ?hl=uk&gbpv=0 (дата звернення 12.12.2024.)

163. Dapino M. J. On magnetostrictive materials and their use in adaptive structures. *Structural Engineering and Mechanics,* 2004. Vol.17, N 3, P.303-329 DOI: https://doi.org/10.12989/sem.2004.17.3_4.303.

164. Chengde Gao, Zihao Zeng, Shuping Peng, Cijun Shuai. Magnetostrictive alloys: Promising materials for biomedical applications. Bioactive Materials. 2022, Vol. 8, P.177-195. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.06.025.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

Статті у виданнях, що входять до міжнародних наукометричних баз

22. Bagliuk, G.B., Maximova, G.O, **Goncharuk, D.A.** Molchanovska G.M., Shishkina Yu.O. The Structurization and Phase Formation of Fe–Ti–Ni–B_4C Alloys in Thermal Synthesis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* 2022. Vol. 61, P. 169–179. https://doi.org/10.1007/s11106-022-00304-x. Індексується міжнародною наукометричною базою даних SCOPUS. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень, участь у написанні статті).*

23. Bagliuk, G., Maksimova, G., Mamonova, A**. Goncharuk D.** The Structure and Phase Composition Acquired by Fe–Ti–Ni–C Alloys in Thermal Synthesis. Powder Metall Met Ceramics, 2020. Vol. 59, P.171–178. https://doi.org/10.1007/s11106-020-00149-2. Індексується міжнародною наукометричною базою даних SCOPUS (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні та обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень та їх обробці, участь в дослідженні механічних властивостей, участь у написанні статті*)..

24. **Goncharuk, D.A.,** Baglyuk, G.A. Interaction between Fe–Ti–B_4C Powder Charge Components During Heating. *Powder Metalurgy and Metal Ceramics,* 2013. Vol. 51. P.547–553. https://doi.org/10.1007/s11106-013-9466-1/ Індексується міжнародною наукометричною базою даних SCOPUS. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень, участь у написанні статті).*

25. Bagliuk G., Maximova G., Bezdorozhev A. , **Goncharuk A.** Effect of Ni addition on structure formation at in-situ synthesis of TiC hardened Fe-based powdered alloy. *Material Science. Non-Equilibrium Phase Transformations,* Year III, Iss. 5. 2017. P. 172-175. https://stumejournals.com/journals/ms/2017/5/172. *(Особистий внесок здобувача полягаєв участі при отриманні зразків для досліджень, в участі в обробці даних рентгенографічних та металографічних досліджень).* Індексується науко метричними базами даних WorldCat та Google Scholar.

Статті у наукових фахових виданнях України

26. **Гончарук, Д. А.,** Баглюк Г. А. Реакционный термический синтез композитной губки из брикетированных порошковых смесей систем Fe-Ti-B-C. Вісник НТУУ «КПІ». Машинобудування : збірник наукових праць, 2011. Вип. № 61, т.2. С.155-159. https://ela.kpi.ua/items/cefd8b86-5d52-4797-b9b8-a28d050c7c71. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні та обробці даних рентгенографічних, металографічних та дилатометричних досліджень та їх обробці, участь у написанні статті)*.

27. **Гончарук Д.А.**, Гріпачевський О.М., Хоменко О.В., Молчановська Г.М., Максимова Г.О. Дослідження особливостей формування структури сплаву Fe-55% мас. Ga. *Наукові нотатки*, 2022. Вип. № 73. с. 171-176. https://doi.org/10.36910/775.24153966.2022.73. *(Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведені металографічних досліджень та їх обробці, участь в обробці рентгенографічних досліджень участь у проведенні механічних властивостей, написання статті).*

28. **Гончарук Д.А.,** Баглюк Г.А., Хоменко О.І., Новиченко В.М., Грипачевський О. М. Структура і властивості матеріалів Fe-Al-Ga в області концентрацій, збагачених залізом. Успіхи матеріалознавства, 2024. Вип. № 8/9, Київ: ІПМ ім.І.М. Францевича НАН України, С. 97-111. https://doi.org/10.15407/materials2024.08-09.010. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

29. **Гончарук Д.А.,** Хоменко О.І., Молчановська Г.М., Новіченко В.М. Особливості структуро- та фазоутворення в системі Fe-Ga-Al. *Успіхи матеріалознавства,* 2022. Вип. № 4/5, Київ: ІПМ ім.І.М. Францевича НАН України, С. 65-73. https://doi.org/10.15407/materials2022.04-05.065. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

30. **Гончарук Д.А.,** Г.А. Баглюк, А.А. Хоменко. Новые конструкции высокоэнергетических устройств для тонкого измельчения порошковых материалов. Вісник національного технічного університету «ХПІ», , Харків, 2013. № 57 (1030) с. 154 – 159. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

Публікації, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

31. **Гончарук Д. А.,** Хоменко О. В., Баглюк Г.А., Грипачевський О. М.,Новиченко В. М. Дослідження особливостей формування структури сплавів в системі Fe-Ga-Al. *Proceed. IX International scientific and practical conference «Theoretical and Experimental Research in Materials Science and Mechanical Engineering»*. Тези. Луцьк,: Вежа-Друк. 2023. с. 142-145. https://eu-conf.com/wp-content/uploads/2023/02/THEORETICAL-AND-PRACTICAL-METHODS-OF-SCIENCE-DEVELOPMENT.pdf; (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

32. **Гончарук Д.А.,** Баглюк Г.А., Мамонова А.А. Фазовий состав композитов системи Fe-Ti-C, полученных реакционным синтезом. *Матеріали міжнародної конференції «ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ: ЕЕ СЕГОДНЯ И ЗАВТРА»,* 27-30 листопада 2012 р. ІПМ НАНУ, Київ. С. 309. http://www.materials.kiev.ua/conferences/PM_2012/Prelim%20Programme-60-years-IPMS(2).pdf.

(*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

33. **Гончарук Д.А.,** Клименко Г.В., Дядун В.М. Особливості структуроутворення при реакційному спіканні порошкових сумішей системи Ti-Fe-C(B). Науково-практична конференція молодих вчених «Метали: одержання, обробка, застосування», присвячена 50-річчю заснування ФТІМС НАН України, Київ, 28-29 травня 2008 р., с.151-154; (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

34. **Goncharuk D.,** Keba B., Vlasenko A. *Third International Students and Post-graduates Conference. Combined with «Kyiv School: Data Science on Materials». In the Framework of the 21st International Conference «CODATA - 21». To high technologies on the base of advanced physical materials science research and computer modeling. Development to 100th anniversary birthday of Academician V.N. Grydnev. NTUU «KPI»,* Kyiv, 30 september – 05 october 2008. P.P. 33-34. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

35. Баглюк Г.А., Хоменко О.І., **Гончарук Д.А.** Апаратно-програмний комплекс для дослідження структурних змін деформованого матеріалу. *II Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні і експериментальні дослідження в технологіях сучасного матеріалознавства та машинобудування», Луцьк-Світязь, 1-6 червня 2009 р.;* (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, участь в дослідженнях механічних властивостей*).

36. Баглюк Г.А., **Гончарук Д.А.,** Реакционный термический синтез композитной губки из високоплотних порошковых смесей систем Fe-Ti-B-C. Українсько-німецька конференція з машинобудування «Нові матеріали та технології в машинобудуванні-2011». Київ, Україна, 13-14 квітня 2011 р. Вісник НТУУ «КПІ» МАШИНОБУДУВАННЯ № 61, том 2. (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, дослідження механічних властивостей, написання статті*).

37. Баглюк Г.А., **Гончарук Д.А.** Механизм формирования структуры в реакции термического синтеза из композитных порошков в системах FE-Ti-H-C-B. *VII Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании», 3-10 июля 2011 г., Варна, Болгария. Том 3.* (*Особистий внесок здобувача полягає в отриманні зразків для досліджень, проведенні металографічних досліджень та їх обробці, написання статті*).

Список публікацій здобувача, які додатково відображають наукові результати дисертації:

38. Патент UA 50786 B02/C1900. Баглюк Г. А., **Гончарук Д.А.** Вібраційний млин. опубл. Бюл. № 12, 25.06.2010.

39. Патент UA 78065 B22/F300. Баглюк Г. А., **Гончарук Д.А.** Спосіб виготовлення виробів із зносостійких порошкових композиційних матеріалів. опубл. Бюл. № 5, 11.03.2013.

40. Патент UA 81533 G01/F1700. Хоменко О. І., Баглюк Г.А., **Гончарук Д. А.** Пристрій для вимірювання об’єму тіла довільної форми. опубл. Бюл. № 13, 10.07.2013.

Додаток Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор Інституту
проблем матеріалознавства
ім. М. Францевича НАН України
чл.-кор. НАН України
Геннадій БАГЛЮК

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Генеральний директор
ТОВ «МЕЛТА»,
д.ф.-м.н.
Віктор НОСЕНКО

АКТ

дослідно-промислової апробації матеріалів дисертаційної роботи
Гончарука Дмитра Андрійовича
«ОСОБЛИВОСТІ ФАЗО- І СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКОВИХ МАГНІТОСТРІКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Fe-Ga»

Даним актом засвідчується, що в умовах науково-виробничого підприємства ТОВ «МЕЛТА» були проведені порівняльно-дослідницькі випробування магнітних характеристик матеріалів на основі заліза, розроблених н. с. ІПМ НАН України Гончаруком Дмитром Андрійовичем при виконанні дисертаційної роботи. Магнітні характеристики оцінювали в умовах перемагнічування матеріалу в магнітному полі на випробувальному стенді, розробленому в рамках наукового співробітництва між ІПМ НАН України та ТОВ «МЕЛТА».

Порівняно характеристики залежності магнітної індукції в осерді від напруженості зовнішнього змінного магнітного поля (петлі гістерезису) зразків, виготовлених з порошкового заліза (еталонний матеріал) та залізовмісних матеріалів, що містять легуючі компоненти Ga, Al та тверді сполуки: TiC, TiB_2 та TiN (експериментальні матеріали).

Встановлено, що експериментальні матеріали мають магнітні характеристики на рівні магнітно-м'яких феромагнетиків. Випробування експериментальних матеріалів показали приріст коефіцієнту магнітострикції (λ) зразків відносно еталону на величину від 125 до 210 ppm залежно від їхнього складу. Отримані значення перевищують характеристики матеріалів на основі заліза з перехідними металами та відповідають рівню магнітострикції литих деформованих сплавів Fe-Ga (Galfenol Fe83Ga17 (10-40 кА/м): 180-300 ppm, питомий електроопір 80 мкОм×см, https://www.ecvv.com/product/4792039.html).

Результати порівняльних випробувань показали перспективність використання розроблених матеріалів для заміни стандартних магнітострикційних матеріалів на основі заліза (Fe-Ga, Fe-Ni, Fe-Co та ін.) при експлуатації в умовах підвищених механічних навантажень та дії корозійно-агресивних середовищ. За результатами випробувань розроблені матеріали на базі системи Fe-Ga рекомендовані до впровадження на підприємстві ТОВ "МЕЛТА" для виготовлення деталей акустичних систем спеціального призначення.

Від ІПМ НАН України:

с.н.с. Олексій ХОМЕНКО

н.с. Дмитро ГОНЧАРУК

Від ТОВ «МЕЛТА»

Головний інженер, к.т.н.
Олександр СЕМИРГА

Додаток В

УКРАЇНА

(19) UA (11) 50786 (13) U

(51) МПК (2009)
B02C 19/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

ОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під відповідальність власника патенту

(54) ВІБРАЦІЙНИЙ МЛИН

(21) u200913072
(22) 15.12.2009
(24) 25.06.2010
(46) 25.06.2010, Бюл.№ 12, 2010 р.
(72) КОВАЛЬ ВІКТОР МИХАЙЛОВИЧ, БАГЛЮК ГЕННАДІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, КУРОВСЬКИЙ ВАЛЕНТИН ЯКОВИЧ, ГОНЧАРУК ДМИТРО АНДРІЙОВИЧ
(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ
(57) Вібраційний млин, що містить раму, дві однакові за масою помольні камери, розташовані симетрично відносно центральної осі, і механічний привід, виконаний у вигляді ексцентрикового віброзбудника, який відрізняється тим, що помольні камери розташовані горизонтально, а віброзбудник складається із втулки, встановленої на валу механічного приводу, яка виконана у вигляді двох розташованих симетрично відносно центральної осі ексцентрикових кілець з однаковим ексцентриситетом, та двох кінематичних пар, кожна з яких включає підшипник, встановлений на одній з ексцентрикових втулок, та зовнішнє кільце, жорстко зв'язане штангою з переднім фланцем однієї з помольних камер, а задні фланці помольних камер приєднані до рами за допомогою пружної підвіски.

1

Корисна модель стосується техніки тонкого подрібнення різноманітних сипучих матеріалів, наприклад, металевих та керамічних порошків, будівельних, композиційних і вогнетривких матеріалів, і може бути використана у металургійній, гірничо-збагачувальній, хімічній та інших галузях промисловості.

Відомий вібраційний млин, що складається з помольної камери, що встановлена на рамі на пружних елементах, з центральною трубою, в якій розміщений, інерційний вібратор, виконаний у вигляді ексцентрикового валу з горизонтальною віссю, що співпадає з віссю помольної камери, та закріпленими на ньому дебалансами, еластичної муфти, що зв'язує вал вібратора з електродвигуном [патент України № 73906, Бюл. № 9; 15.09.2005].

При проведенні розмелу у вібраційному млині зазначеної конструкції мелючи тіла здійснюють кругоподібні коливальні рухи в площині, перпендикулярній осі ексцентрикового валу, перекочуються, співударяються та ковзають по внутрішній боковій поверхні помольної камери. Такий характер вібронавантажень на оброблюваний матеріал характеризується значною часткою стираючої дії розмельних тіл при вібраційному подрібненні у порівнянні із іншими видами навантажень.

Внаслідок вищенаведеного недоліком зазначеної конструкції є відносно низька продуктивність процесу помолу матеріалів з підвищеною твердістю та зносостійкістю, і значний знос мелючих тіл та футеровки помольної камери.

2

В якості найближчого аналога вибрана конструкція вертикального вібраційного млина, що складається з двох однакових за масою помольних камер, розташованих одна над іншою на рамі з допомогою пружних елементів, та механічного приводу, виконаного у вигляді двовального ексцентрикового віброзбудника, що викликає прямолінійні коливання помольних камер у протифазах [Франчук В.П., Кухар А.Г., Ларина Л.И. и др.. Измельчение материалов порошковой металлургии в вибрационной мельнице // Порошковая металлургия. -1988. -№8. -С.14, рис.3].

Особливою відмінністю даної конструкції вібраційного млина є те, що частинки оброблюваного матеріалу подрібнюються головним чином за рахунок ударної взаємодії мелючих тіл на подрібнюваний порошок при мінімальному стираючому впливі. Однак, недоліком вказаної конструкції є те, що за кожний одиничний цикл коливань помольної камери максимальне від'ємне прискорення, що характеризує максимальний імпульс навантаження на оброблюваний матеріал, реалізується тільки в нижньому положенні камери, тобто одноразово за період одиничного коливання, що дещо зменшує ступінь енергонапруженості та інтенсивність і продуктивність подрібнення.

Недоліком вказаного вібромлина є також динамічна неурівноваженість конструкції внаслідок

(19) UA (11) 50786 (13) U

постійної однонаправленої дії гравітаційних сил на обидві помольні камери на протязі всього одиничного циклу коливання, що збільшує рівень вібраційних навантажень на опорну поверхню (фундамент).

В основу корисної моделі поставлена задача вдосконалення вібраційного млина, в якому шляхом зміни конструкції віброзбудника та схеми розташування помольних камер забезпечується підвищення інтенсивності процесу подрібнення і продуктивності, а також зменшення вібраційних навантажень на основу.

Поставлена задача вирішується тим, що в вібраційному млині, що складається з рами, двох однакових за масою помольних камер, розташованих симетрично відносно центральної осі, і механічного приводу, виконаного у вигляді ексцентрикового віброзбудника, згідно корисної моделі, помольні камери розташовані горизонтально, а віброзбудник складається із втулки, встановленої на валу механіченого привода, яка виконана у вигляді двох розташованих симетрично відносно центральної осі ексцентрикових кілець з однаковим ексцентриситетом, та двох кінематичних пар, кожна з яких включає підшипник, встановлений на одній з ексцентрикових втулок, та зовнішнє кільце, жорстко зв'язане штангою з переднім фланцем однієї з помольних камер, а задні фланці помольних камер приєднані до рами за допомогою пружної підвіски.

Суть корисної моделі пояснюється кресленням, на якому схематично представлена конструкція вібраційного млина, що заявляється.

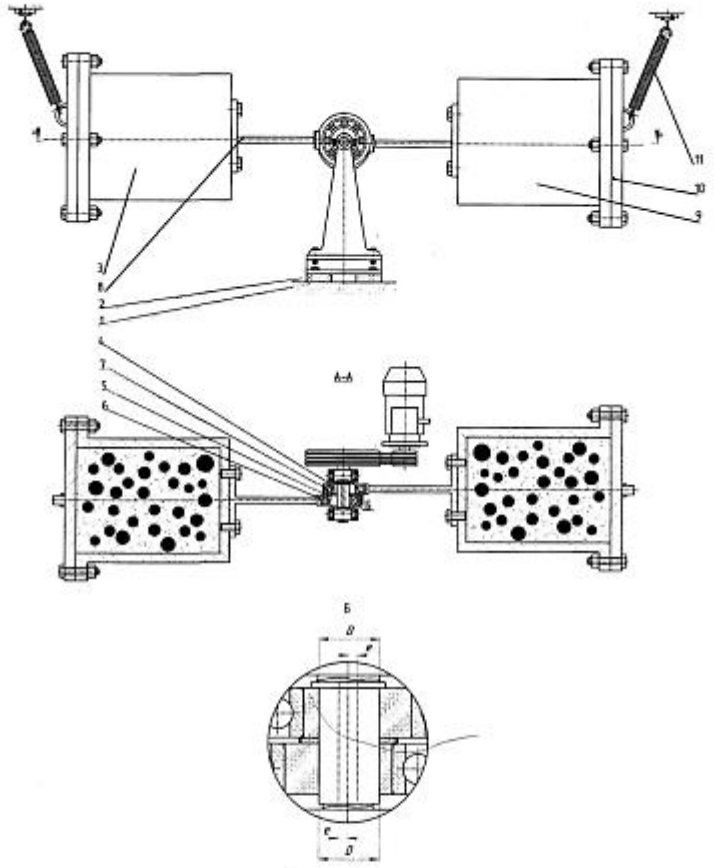
Вібраційний млин складається з рами 1, встановленої на опорній поверхні на пружних опорах 2, двох однакових за масою горизонтальних помольних камер 3, розташованих симетрично відносно центральної осі, і механічного приводу, виконаного у вигляді ексцентрикового віброзбудника, який складається із втулки, встановленої на валу механічного привода, що виконана у вигляді двох розташованих симетрично відносно центральної осі ексцентрикових кілець 4 та 5 з однаковим ексцентриситетом є, та двох кінематичних пар, кожна з яких включає підшипник 6, встановлений на одній з ексцентрикових втулок, та зовнішнє кільце 7, жорстко зв'язане штангою 8 з переднім фланцем 9 однієї з помольних камер. Задні фланці 10 помольних камер приєднані до рами 1 за допомогою пружної підвіски 11.

Працює вібромлин наступним чином. Оброблюваний матеріал та робочі тіла, наприклад - металеві кулі, засипають в помольні камери 3, закривають їх кришками 10 та закріплюють кожну з них за передні фланці 9 до штанги 8. При включенні привідного електродвигуна обертовий рух через вертикальний вал передається до ексцентрикових кілець 4 та 5 віброзбудника, що призводить до виникнення системи двох взаємно протилежно направлених відцентрових сил. Під дією цих сил генеруються складні просторові коливання помольних камер 3 з горизонтальною амплітудою, що дорівнює подвоєному значенню ексцентриситета є ексцентрикових кілець 4 та 5. При цьому, за кожний цикл коливань помольних камер оброблюваний матеріал піддається не тільки стираючим навантаженням внаслідок взаємного переміщення металевих куль, але і реалізується два удари об передню та задню стінки камер.

Таким чином, внаслідок горизонтального розташування помольних камер та зміни конструкції віброзбудника, що складається із втулки, встановленої на валу механіченого привода, яка виконана у вигляді двох розташованих симетрично відносно центральної осі ексцентрикових кілець з однаковим ексцентриситетом, та двох кінематичних пар, кожна з яких включає підшипник, встановлений на одній з ексцентрикових втулок, та зовнішнє кільце, жорстко зв'язане штангою з переднім фланцем однієї з помольних камер, а задні фланці помольних камер приєднані до рами за допомогою пружної підвіски, при роботі вібраційного млина реалізуються подвійні ударні навантаження об стінки камери за кожний цикл коливань, що значно збільшують енергію співудару робочих тіл, забезпечуючи при цьому суттєву інтенсифікацію процесу розмелювання, підвищуючи ефективність вібраційного млина та його коефіцієнт корисної дії у порівнянні із конструкцією-прототипом.

Особливістю запропонованої конструкції є також те, що внаслідок повної симетричності та горизонтального руху помольних камер в протилежних напрямках в системі відсутні не урівноважені динамічні навантаження, що значно зменшує рівень вібраційних коливань, які передаються на фундамент.

Корисна модель стосується техніки тонкого подрібнення і може бути використана для одержання мілкодисперсних металевих та керамічних порошків, цементу, вогнетривів та ін.



Комп'ютерна верстка А. Крижанівський Підписне Тираж 26 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

Додаток Г

УКРАЇНА

(19) UA (11) 78065 (13) U

(51) МПК (2013.01)
B22F 3/00
C22C 33/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2012 09289
(22) Дата подання заявки: 30.07.2012
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.03.2013
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.03.2013, Бюл.№ 5

(72) Винахідник(и):
Баглюк Геннадій Анатолійович (UA),
Гончарук Дмитро Андрійович (UA)
(73) Власник(и):
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680 (UA)

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ВИРОБІВ ІЗ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОРОШКОВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення виробів із зносостійких порошкових композиційних матеріалів включає розмел та змішування суміші з порошків сталі, титановмісної складової та вуглецевмісної добавки, пресування пористих заготовок, їх спікання при температурі на 5-20 °С вище температури солідус порошкової композиції та наступну гарячу деформацію. Як титановмісна складова використовується порошок гідриду титану.

UA 78065 U

Корисна модель належить до галузі порошкової металургії та може бути використана, зокрема, для виготовлення деталей інструментального та конструкційного призначення, що працюють в умовах інтенсивного тертя та підвищених навантажень.

Відомий спосіб отримання карбідосталі, що включає в себе розмелювання та змішування вихідної суміші порошків карбіду титану та сталі, пресування (брикетування) пористих заготовок та їх наступне рідкофазне спікання (Гуревич Ю.Г., Нарва В.К., Фраге Н.Р. Карбидостали. - М: Металлургия, 1988. - С. 62).

Недоліком відомого способу є необхідність використання високої температури спікання (близько 1300-1400 °С), що викликає інтенсивний ріст часток карбідів і аустенітного зерна та призводить до зниження фізико-механічних та експлуатаційних характеристик матеріалів, що спікаються. До недоліків способу відносять також підвищення витрат електроенергії, що зумовлені підвищеними температурами спікання.

Відомий спосіб отримання карбідосталі, що включає розмел та змішування шихти з порошків легованої сталі та карбіду титану, пресування пористих заготовок, їх спікання та наступну гарячу деформацію (Проблемы порошковой металлургии. - Ленинград, "Наука", 1982. - С. 109-115). Використання гарячої деформації у цьому способі дозволяє знизити температуру спікання у порівнянні з відомими способами при гарантованому отриманні високої щільності заготовок, та підвищенні міцності за рахунок підвищення дисперсності зерна.

Недоліком відомого способу є незадовільне змочування карбіду титану (TiC) сталевою зв'язкою при відносно низьких температурах твердофазного спікання що, в свою чергу, обумовлює зниження міцності та зносостійкості виробів внаслідок викришування часток TiC в процесі тертя.

Недоліком всіх вищезгаданих способів є також висока вартість початкових матеріалів, що зумовлена необхідністю використання для початкової шихти дорогого порошку карбіду титану.

Відомий спосіб отримання карбідосталі, що включає в себе розмел та змішування шихти з порошків титану, вуглецю та легованої сталі, пресування заготовок, їх спікання при температурі на 5-20 °С вище температури солідус в системі легована сталь-титан та наступну гарячу обробку тиском спечених заготовок (деклараційний патент № 47662 А (Україна). Спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних матеріалів / Г.А. Баглюк, Л.О. Позняк, С.В. Тихомиров // Бюл. - № 7. - 15.07.2002).

Основним недоліком відомого способу є неможливість забезпечити достатньо високу зносостійкість виробів, отриманих з його використанням, при їх експлуатації в умовах підвищених абразивних навантажень та агресивного середовища, що обумовлено нижчим рівнем значень мікротвердості основної зміцнюючої фази композиту (карбіду титану) у порівнянні, зокрема, з боридами титану.

Найбільш близьким до заявленого технічного рішення є спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних матеріалів, що включає в себе розмол та змішування суміші з порошків сталі, титановмісного матеріалу та вуглецевмісної добавки, за яку використовується - карбід бору, пресування пористих заготовок, їх спікання при температурі на 5-20 °С вище температури солідус порошкової композиції за рахунок того, що в процесі спікання відбувається виділення частинок карбіду та бориду титану із матричного сплаву, забезпечуючи більш досконалий адгезійний зв'язок сталевої матриці з частками сполук титану з вуглецем та бором та наступну гарячу деформацію, дозволяючи забезпечити підвищення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик матеріалу (твердість та зносостійкість) у порівнянні із аналогами (Деклараційний патент № 67978 А (Україна). Спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних матеріалів / Г.А. Баглюк, Д.А. Гончарук // Бюл. - №5. - 12.03.2012).

Недоліком вищезгаданого способу є те, що як титановмісна складова вихідної шихти використовується порошок титану, який внаслідок високої пластичності погано піддається розмелюванню, в процесі якого, до того ж, відбувається інтенсивне окислення частинок титану, що призводить до зниження міцності адгезійного зв'язку між частинками керамічної складової (карбіди, бориди титану) та металевої зв'язки і погіршення основних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей отриманих в результаті реалізації відомого способу одержання карбідосталей.

В основу корисної моделі "Спосіб виготовлення виробів із зносостійких порошкових композиційних матеріалів", що включає розмел та змішування суміші з порошків сталі, титановмісної складової та вуглецевмісної добавки, пресування пористих заготовок, їх спікання при температурі на 5-20 °С вище температури солідус порошкової композиції та наступну гарячу деформацію, поставлена задача підвищити фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалу, зокрема - зносостійкості, за рахунок того, що як титановмісна складова використовується порошок гідриду титану.

Суть корисної моделі полягає в тому, що за рахунок використання як титановмісної добавки у вихідній шихті порошку гідриду титану, суттєво більш крихкого у порівнянні з титаном, забезпечується інтенсифікакція операцій розмелу, що дозволяє за відносно короткий проміжок часу оброки отримати мікрокристалічні фракції потенційних зародків майбутніх зміцнюючих включень (карбідів, боридів титану). З другого боку, внаслідок того, що в процесі спікання відбувається розкладання гідриду титану з відділенням атомарного водню та хімічно чистих, а тому значно більш реакційно здатних частинок титану, позбавлених у фізико-хімічному плані таких недоліків, притаманних порошку титану (як у способі-прототипу), як окисленість поверхні частинок порошку та наявність поверхневих домішок, забезпечується краща досконалість утворюваних фаз і міжфазних границь, що зумовлює підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей кінцевого продукту. Ще одною перевагою використання гідриду титану є те, що він виконує функцію генератора хімічно чистого водню, запобігаючи тим самим окисленню компонентів шихти на ранніх стадіях нагріву, а також відновлює оксидні плівки та забезпечує видалення з об'єму пресовок газоподібних продуктів відновлювальних реакцій.

Розкладання гідридів титану суттєво поліпшує процес спікання матеріалу, за рахунок ефекту водневого нагартування в результаті зміни кристалографічної комірки при високій швидкості нагріву (~25 - 30 °С/хв.), утворюючи додаткові кристалічні дефекти.

Доцільність використання як титановмісної сировини гідриду титану обґрунтована і техніко-економічнім ефектом, так як вартість порошку гідриду титану суттєво нижча вартості порошку титану, що дозволяє знизити вартість одиниці продукції, отриманої з використанням цих видів сировини.

Спосіб здійснюється наступним чином. Порошки сталі, гідриду титану та вуглецю (карбіду бору) вмішують у розмельний пристрій (планетарний млин, атритор, вібромлин тощо) разом з розмельними кулями, заливають робочою рідиною (ацетон, етиловий спирт, бензин та ін.), що забезпечує захист часток порошків від окислення та інтенсифікує процес розмелу, та проводять процес розмелу-змішування. Після розмелу проводять сушіння та холодне пресування заготовок, яке проходить під тиском 400-600 МПа.

Спікання спресованих заготовок проводиться при температурі на 5-20 °С вище температури солідус в системі сталь-водень-титан-вуглець-(бор), яка визначаться експериментально для кожної конкретної марки сплавів. Спікання при такій температурі супроводжується появою рідкої фази та її активною взаємодією з частинками вуглецю (карбіду бору), що призводить до утворення твердих частинок сполук титану з вуглецем та бором.

Наступна гаряча обробка тиском спечених заготовок (екструзія, штамповка, кування, тощо) дозволяють досягти високої щільності матеріалу карбідосталі в поєднанні з дрібнозернистою структурою, що утворюється за рахунок використання відносно низької температури спікання у порівнянні з традиційною технологією високотемпературного спікання з рідкою фазою.

Кількість вуглецю, карбіду бору та гідриду титану, що вводиться в шихту в разі використання запропонованого способу, вибирається виходячи з необхідності отримання стехіометричних сполук титану з бором та вуглецем.

Вибір температури спікання матеріалу зумовлений необхідністю отримання певної достатньої кількості рідкої фази. При температурі, меншій ніж $t_{солідус}$ + 5 С, рідкої фази виявляється недостатньо для гарантованого зв'язування частинок титану в сполуки титану з бором та вуглецем, а перевищення температури вище $t_{солідус}$ + 20°С призводить до інтенсивного росту зерна, що значно погіршує фізико-механічні та експлуатаційні характеристики матеріалу.

Для експериментального підтвердження заявленого технічного рішення були виготовлені зразки порошкових композитів за двома технологічними схемами:

відповідно до способу-прототипу, що включав розмел та змішування шихти з порошків титану, карбіду бору та підшипникової сталі ШХ15, пресування заготовок, їх спікання при температурі 1180-1220 °С та наступну гарячу обробку тиском спечених заготовок (деклараційний патент № 67978 А (Україна). Спосіб виготовлення виробів із порошкових композиційних матеріалів / Г.А. Баглюк, Д.А. Гончарук // Бюл. -№5.-12.03.2012);

за технологією відповідно до запропонованого способу, що включала розмел та змішування суміші з порошків підшипникової сталі, гідриду титану та карбіду бору, пресування пористих заготовок, їх спікання при 1180-1220 °С та наступну гарячу обробку тиском спечених заготовок.

В обох випадках порошкова шихта складалася з 65-85 (мас.) % порошку сталі із розміром частинок ≤ 160 мкм та 15-35 % суміші порошків титану та карбіду бору (спосіб-прототип) або гідриду титану та карбіду бору (спосіб, що заявляється), причому співвідношення маси карбіду бору до титану в обох випадках складало 20:80. Отриману порошкову шихту піддавали розмолу у планетарному млині з використанням в якості мелючих тіл кульок із сталі ШХ15 розміром 10

мм. Відношення мас мелючих тіл та порошку приймали рівним п'яти. Розмел проводили протягом 10 хв. в середовищі етилового спирту.

Після розмелу та сушіння порошкової суміші останню піддавали холодному пресуванню на гідравлічному пресі під тиском 600 МПа.

Враховуючи, що відповідно до попередніх результатів температура солідусу для вказаних матеріалів знаходиться близько 1200 °С, спікання проводили в середовищі аргону при температурі 1210±5 °С. Тривалість спікання - 1 година. Спечені заготовки нагрівали в печі з індукційним нагрівом в середовищі аргону та проводили гарячу штамповку на дугостаторному пресі у напівзакритому штампі з компенсаційною порожниною. Відносна щільність заготовок після гарячого штампування складала 98,5-99,5 %. Після гарячого штампування проводили відпал при 850 °С та наступну їх термообробку, що включала в себе гартування від температури 860 °С та наступний відпуск при температурі 220 °С.

Після вказаної термічної обробки із отриманих матеріалів виготовляли зразки для визначення характеристик їх твердості та зносостійкості в умовах сухого тертя (без змащування) по сталі ШХ15 (HRC 62-64) та проводили порівняльний аналіз отриманих результатів. Результати випробувань наведені в таблиці.

Як показали приведені в таблиці результати, рівень основної експлуатаційної характеристики (відносна зносостійкість) матеріалів, виготовлених з використанням заявленого способу, перевищує відповідні значення останніх для композитів, виготовлених за схемою-прототипом (при однаковій кількості твердої фази) - 15+35 %.

Таблиця

Склад вихідної шихти	HRC	Відносна зносостійкість
80 %ШХ15+20 % (80 % TiH_2+20 % B_4C)	64,5	1,25
60 %ШХ15+40 % (80 % TiH_2+20 % B_4C)	69	1,71
80 % 111 × 15+20 % (80 % TiH_2+20 % C)	62,5	1,10
60 %ШХ15+40 % (80 % TiH_2+20 % C)	67	1,52
80 %ШХ15+20 %(80 % Ti + 20 % C) (Прототип)	59,5	1,00
60 %ШХ15+40 %(80 % Ti + 20 % C) (Прототип)	66	1,35

Корисна модель належить до галузі порошкової металургії і може бути використана для виготовлення деталей інструментального та конструкційного призначення, наприклад - деталей торцевих ущільнень, матриць, філ'єр, роликів, втулок плунжерів, клапанів і сідел клапанів, деталей металургійного обладнання та інших деталей, що працюють в умовах інтенсивного тертя та підвищених навантажень.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виготовлення виробів із зносостійких порошкових композиційних матеріалів, що включає розмел та змішування суміші з порошків сталі, титановмісної складової та вуглецевмісної добавки, пресування пористих заготовок, їх спікання при температурі на 5-20 °С вище температури солідус порошкової композиції та наступну гарячу деформацію, який **відрізняється** тим, що як титановмісна складова використовується порошок гідриду титану.

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601

Додаток Д

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ УКРАЇНИ

УКРАЇНА (19) **UA** (11) **81533** (13) **U**

(51) МПК (2013.01)
G01F 17/00

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 10409**
(22) Дата подання заявки: **03.09.2012**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.07.2013**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.07.2013, Бюл.№ 13**

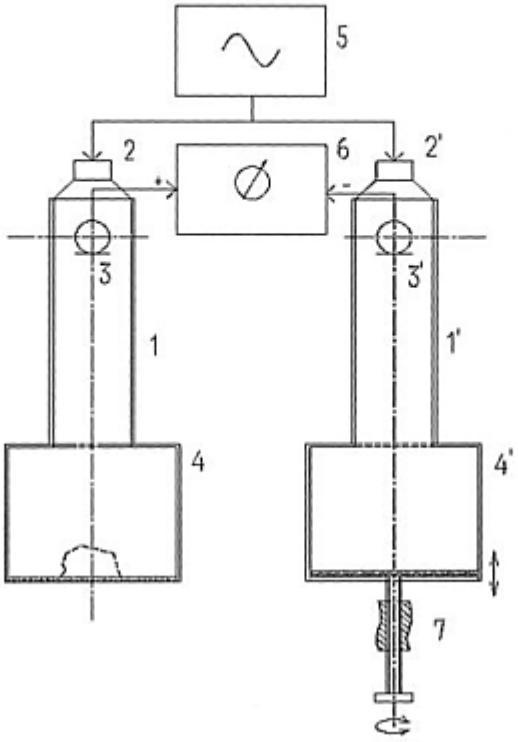
(72) Винахідник(и):
Баглюк Геннадій Анатолійович (UA),
Хоменко Олексій Ігорович (UA),
Гончарук Дмитро Андрійович (UA)
(73) Власник(и):
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ,
вул. Кржижанівського, 3, м. Київ-142, 03680 (UA)

(54) ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ОБ'ЄМУ ТІЛА ДОВІЛЬНОЇ ФОРМИ

(57) Реферат:

Пристрій для вимірювання об'єму тіла довільної форми містить першу трубу, на одному кінці якої розташовано акустичний випромінювач і акустичний приймач, а на іншому - замкнену вимірювальну камеру з денцем, яке знімається для введення у камеру зразку чи деталі, і другу трубу, на одному кінці якої розташовано акустичний випромінювач і акустичний приймач, а на іншому - замкнену еталонну камеру. Обидва акустичних випромінювачі підключені до генератора гармонійних сигналів звукової частоти. Обидва акустичних приймачі підключені до вольтметра. Денце еталонної камери з'єднано з мікрометричним гвинтом.

UA 81533 U



Фіг. 1

Корисна модель належить до вимірювання об'єму тіла довільної форми і може бути використана у галузі порошкової металургії, машинобудування та ін. для визначення об'єму та щільності зразків і деталей з пористих порошкових матеріалів.

Вимірювання об'єму тіла довільної форми зазвичай виконується методом гідростатичного зважування. Цей метод клопіткий та має суттєві недоліки: принципову необхідність занурювати тіло у рідину та значну похибку при вимірюванні об'ємів пористих тіл. Просочування поверхні пористих тіл непроникною для рідини речовиною, наприклад парафіном, не усуває недолік повністю, та ще й вносить додаткову похибку.

Відомі пристрої для вимірювання внутрішнього об'єму тіл довільної форми, які базуються на акустичному резонансі повітря в замкненому об'ємі та містять акустичний випромінювач, наприклад гучномовець, та приймач звукових хвиль, наприклад мікрофон.

Найбільш близьким до заявленого технічного рішення є пристрій для вимірювання об'єму (Мирюк Ю.П., Монастырский СМ., Полунов Ю.Л., Янбулатов Р.И. Прибор для измерения объема образцов. - Порошковая металлургия, 1985. - № 9. - С. 100-102), що містить першу трубу, з одного кінця якої розміщено перший акустичний випромінювач та перший акустичний приймач, а з іншого - замкнену вимірювальну камеру, денце якої відкривається для введення зразка, об'єм якого треба виміряти, та другу трубу, з одного кінця якої розміщено другий акустичний випромінювач та другий акустичний приймач, а з другого - замкнену еталонну камеру, причому акустичні випромінювачі підключені до генератора сигналів звукової частоти, а акустичні приймачі - до електронного блока, який віднімає напругу сигналу з першого акустичного приймача від напруги сигналу з другого акустичного приймача та за величиною результуючої напруги дає змогу судити про об'єм зразка, тобто прилад побудовано за диференціальною схемою. Перед початком роботи зміною частоти сигналу живлення акустичного випромінювача обидві камери налаштовують у резонанс за максимумом сигналу з акустичного приймача. При цьому сигнали з обох акустичних приймачів теоретично мають бути однаковими, тож їх різниця дорівнюватиме нулю. Коли у вимірювальну камеру вміщують зразок або деталь, об'єм якої треба виміряти, резонансна частота цієї камери змінюється, і сигнал з акустичного приймача вимірювальної камери вже не буде компенсувати сигнал з акустичного приймача еталонної камери. Різниця цих сигналів буде залежати від об'єму деталі, яку вміщено у вимірювальну камеру, і навпаки, за різницею сигналів при належному градуюванні приладу можна визначити об'єм деталі у вимірювальній камері.

Недоліками вказаного пристрою є низька точність вимірювання внаслідок низького співвідношення корисний сигнал/завада. Завада виникає по-перше за рахунок нелінійних спотворень акустичних випромінювачів і приймачів, що призводять до появи вищих гармонік основної частоти сигналу і, як наслідок, до ненульової різниці сигналів при резонансі, у складі якої представлені вищі гармоніки основної частоти сигналу, і по-друге за рахунок різниці фазових характеристик акустичних випромінювачів і приймачів, що призводять до ненульової різниці сигналів при резонансі, у складі якої представлена основна гармоніка сигналу. Таким чином, заважаючий сигнал є сигналом складної форми, який містить як основну, так і вищі гармоніки сигналу, що випромінюється. Необхідність вимірювати корисний сигнал на фоні досить інтенсивної завади складної форми, що має у спектральному складі як основну, так і вищі гармоніки сигналу, обумовлює не тільки невисоку точність, але й принципову складність пристрою, бо у даному випадку звичайний або селективний вольтметр у складі електронного блока не забезпечать технічної точності (декілька відсотків).

Недоліки найближчого аналога полягають також у тому, що він реалізує непряме вимірювання величини, тобто принципово потребує перетворювання об'єму повітря у камері в електричний сигнал з подальшим вимірюванням величини цього сигналу, що додатково вносить похибки і спотворення, і, крім того, залежність між об'ємом, що вимірюється, та рівнем електричного сигналу з акустичного приймача є суттєво нелінійною, що зумовлює складність при градуюванні пристрою і користуванні ним.

В основу корисної моделі "Пристрій для вимірювання об'єму тіла довільної форми" поставлено задачу прямого вимірювання об'єму деталі без встановлення залежності між величиною різниці напруг чи токів електричних сигналів з акустичних приймачів вимірювальної та еталонної камер та величиною, що вимірюється, тобто об'ємом деталі. Задача вирішується наступним чином: денце еталонної камери з'єднано з мікрометричним гвинтом, що пересуває це денце всередині цієї камери. Суть корисної моделі полягає в тому, що пристрій ля вимірювання об'єму тіла довільної форми містить першу трубу, на одному кінці якої розташовано акустичний випромінювач і акустичний приймач, а на іншому - замкнену вимірювальну камеру з денцем, яке знімається для введення у камеру зразка чи деталі, об'єм якої треба виміряти, і другу трубу, на одному кінці якої розташовано акустичний випромінювач і

акустичний приймач, а на іншому - замкнену еталонну камеру, причому обидва акустичних випромінювачі підключені до генератора гармонійних сигналів звукової частоти, а обидва акустичних приймачі підключені до вольтметра.

На початку роботи, коли зразок або деталь не розміщені у вимірювальній камері, пристрій балансують, тобто переміщенням денця за допомогою мікрометричного гвинта досягають мінімальної різниці сигналів з акустичних приймачів. При цьому об'єми повітря у вимірювальній та еталонній камерах є теоретично однаковими. Зразок або деталь у вимірювальній камері займе частину її об'єму відміну, тож об'єм повітря у ній зменшиться. Пересуванням денця еталонної камери за допомогою мікрометричного гвинта зменшують об'єм повітря у ній та знов досягають балансу. При цьому величина, на яку зменшився об'єм повітря у еталонній камері, теоретично дорівнює об'єму зразка або деталі у вимірювальній камері. Налаштування камер в резонанс зміною частоти звукового сигнала на відміну від прототипа виконують один раз і в подальшому ця частота лишається незмінною. Відхилення власної резонансної частоти системи труба - камера, зумовлені зміною температури, вологості, тощо, у даному випадку є непринциповими через те, що відлік вимірюваної величини роблять за положенням денця еталонної камери, а не за рівнем сигналів з акустичних приймачів, тож зміни рівня сигналу через ці фактори не впливають на кінцевий результат. Ненульова різниця сигналів при балансі пристрою, що виникає через нелінійні спотворення випромінюваного сигналу та через фазові спотворення, обумовлені неідентичністю виготовлення акустичних випромінювачів, приймачів та самих камер, у даному випадку не є недоліком з цієї ж причини: у запропонованому пристрої з рівнем сигналу з акустичних приймачів не пов'язується вимірювана величина, а різниця цих сигналів несе інформацію лише про різницю об'ємів повітря у еталонній і вимірювальній камері, і якщо ця різниця є мінімальною, то об'єми повітря у камерах є однаковими. Абсолютна різниця положень денця у еталонній камері до і після розміщення у вимірювальній камері зразка або деталі залежить від різниці об'ємів повітря у вимірювальній камері до і після розміщення у ній зразка або деталі, тобто визначає виміряний об'єм. Оскільки переріз еталонної камери є постійним, то зміна об'єму повітря в ній лінійно залежить від переміщення денця камери, тобто прилад забезпечує як прямий відлік вимірюваного об'єму за шкалою мікрометричного гвинта, що переміщує денце еталонної камери, так і лінійну залежність вимірюваної величини від цього переміщення і дає змогу градувати шкалу мікрометричного гвинта безпосередньо в одиницях об'єму.

Ефективність пристрою, що пропонується, підтверджено експериментальними результатами вимірювання об'ємів порошкових зразків за допомогою запропонованого пристрою, за допомогою прототипу та гідростатичним зважуванням.

Суть корисної моделі пояснюється кресленнями. На фіг. 1 представлено схему запропонованого пристрою. Пристрій містить першу і другу труби 1 і 1', перший і другий акустичні випромінювачі 2 і 2', перший і другий акустичні приймачі 3 і 3', вимірювальну камеру 4 і еталонну камеру 4', генератор сигналів звукової частоти 5, вольтметр змінного струму 6 і мікрометричний гвинт 7.

Пристрій працює наступним чином. На одному з кінців труб 1 і 1' розміщено акустичні випромінювачі 2 і 2' і акустичні приймачі 3 і 3', причому акустичні випромінювачі підключені до генератора сигналів звукової частоти 5, а акустичні приймачі 3 і 3' підключені до вольтметра 6 таким чином, що сигнал з одного акустичного приймача віднімається від сигналу другого. На других кінцях резонансних труб розташовані вимірювальна 4 і еталонна 4' камери. Денце еталонної камери 4' рухається за допомогою мікрометричного гвинта 7, при цьому її об'єм змінюється. Обертанням мікрометричного гвинта 7 пристрій балансують при порожній вимірювальній камері, тобто досягають мінімальних показань вольтметра 6, і фіксують відлік початкового положення денця еталонної камери 4' за шкалою мікрометричного гвинта. Далі розміщують у вимірювальній камері 4 деталь, об'єм якої потрібно виміряти, та знову за допомогою мікрометричного гвинта 7 домагаються мінімальних показань вольтметра 6. Фіксують кінцеве положення денця еталонної камери за шкалою мікрометричного гвинта. Абсолютне значенні різниці між початковим та кінцевим відліками по шкалі мікрометричного гвинта визначить вимірюваний об'єм.

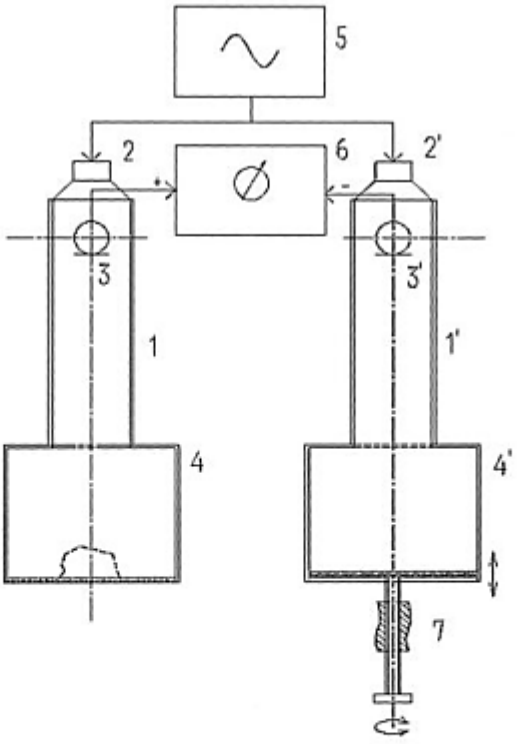
Осцилограми різниці напруг сигналів з акустичних приймачів наведено на фіг. 2. Зображення на фіг. 2а являє собою осцилограму сигналу в момент балансу пристрою з порожньою вимірювальною камерою. З фігури видно, що за рахунок нелінійних спотворень при генеруванні і випромінюванні акустичних сигналів різниця сигналів з акустичних приймачів є головним чином сумою вищих гармонік частоти випромінюваного акустичного сигналу. Зображення на фіг. 2б являє собою осцилограму сигналу після введення зразка об'ємом 24,99 $см^3$ у вимірювальну камеру. З фігури видний з одного боку помітний рівень сигналу основної

частоти, з іншого - достатньо помітне відхилення форми сигналу від синусоїдальної через завади від вищих гармонік, що зумовлює складності та похибки при вимірюванні у прототипі. На зображенні фіг. 2в надано осцилограму сигналу після введення зразка об'ємом 3,99 $см^3$ у вимірювальну камеру. З фігури видний великий рівень завад від вищих гармонік, що значно спотворюють корисний сигнал. Нарешті, на фіг. 2г показано осцилограму сигналу при наявності зразка об'ємом 24,99 $см^3$ у вимірювальній камері та збалансованій еталонній камері. Видно, що пристрій балансується настільки ж добре, як і без наявності зразка у вимірювальній камері, тож помітного впливу вимірюваного об'єму на точність балансування пристрою, а значить і на точність відліку вимірюваної величини, не виявлено.

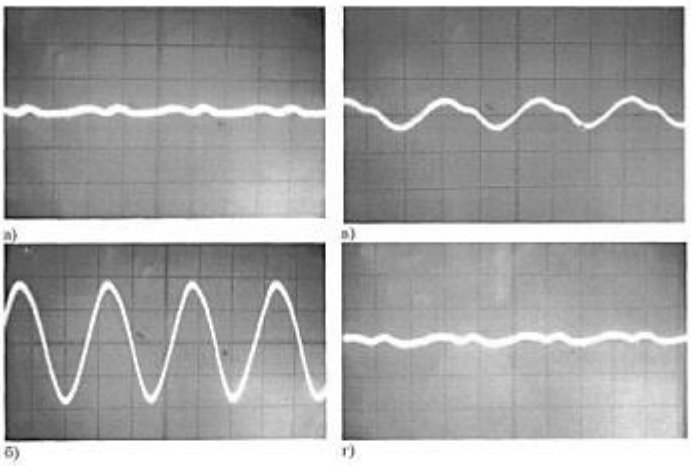
Корисна модель стосується вимірювання об'єму тіла довільної форми і може бути використана у галузі порошкової металургії, машинобудування та ін. для визначення об'єму та щільності зразків і деталей з пористих порошкових матеріалів. Запропонований пристрій дозволяє знизити копіткість та підвищити точність вимірювання об'ємів зразків та деталей довільної форми з матеріалів довільної пористості без занурення останніх у рідину.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Пристрій для вимірювання об'єму тіла довільної форми, що містить першу трубу, на одному кінці якої розташовано акустичний випромінювач і акустичний приймач, а на іншому - замкнену вимірювальну камеру з денцем, яке знімається для введення у камеру зразку чи деталі, об'єм якої треба виміряти, і другу трубу, на одному кінці якої розташовано акустичний випромінювач і акустичний приймач, а на іншому - замкнену еталонну камеру, причому обидва акустичних випромінювачі підключені до генератора гармонійних сигналів звукової частоти, а обидва акустичних приймачі підключені до вольтметра, який відрізняється тим, що денце еталонної камери з'єднано з мікрометричним гвинтом, що пересуває це денце всередині еталонної камери.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601