

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Толочина Олександра Валеріївна

УДК 621.762.8

ДИСЕРТАЦІЯ

**ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАСАДИ СТВОРЕННЯ ПОРОШКОВИХ
МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІДУ СИСТЕМИ Fe-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

_____ О. В. Толочина
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Баглюк Геннадій Анатолійович**, д.т.н., професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Толочина О. В. Технологічні засади створення порошкових матеріалів на основі інтерметаліду системи Fe-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, 2021

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі розробки технологічних процесів виготовлення алюмініду заліза з використанням методів порошкової металургії. Реалізовано комплексний підхід до вирішення проблеми структуроутворення та формування механічних властивостей в порошковому алюмініді заліза, який полягає в послідовному аналізі та оптимізації складу та структури на кожному технологічному етапі.

Досліджено синтез інтерметалідних фаз із суміші порошків заліза та алюмінію при нагріванні. Вивчено процес ущільнення отриманого алюмініду заліза при консолідації традиційним спіканням, імпульсним гарячим пресуванням та гарячим штампуванням.

Показано, що порошкові матеріали, які отримані за розробленими технологіями перевершують литі аналоги, як за високотемпературною міцністю, так і за параметрами, що характеризують опір повзучості.

Відпрацьовані на двокомпонентних системах технологічні режими штампування були використані для отримання дисперсно-зміцнених композитів на основі алюмінідів заліза. Розроблені матеріали та технологічний процес їх виготовлення пройшли успішну дослідно-промислову апробацію та прийняті до впровадження для виготовлення проставки форсунки дизельного двигуна.

Наукова новизна отриманих результатів:

1. Дістали подальшого розвитку уявлення щодо механізму фазоутворення при термічному синтезі алюмініду заліза із суміші порошків заліза та алюмінію. Встановлено, зокрема, що як при ізотермічному спіканні такої порошкової суміші, так і в разі неізотермічного спікання в процесі нагрівання спостерігається послідовне утворення фаз за механізмом: $(\text{Fe} + \text{Al}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl} (\text{A2}, \text{B2}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al} (\text{A2})$.

2. Вперше встановлені загальні закономірності еволюції об'ємних та фазових змін при нагріванні реакційної системи Fe-Al. Показано, що зі збільшенням температури спікання до 600 °C відбувається спочатку незначне (обумовлене проявом ефектів Френкеля та Кіркендала), а в області температури плавлення алюмінію (при 660 – 680 °C) - стрибкоподібне збільшення лінійних розмірів (і, відповідно, поруватості), обумовлене високою реакційною здатністю алюмінію, що викликає високоінтенсивну екзотермічну реакцію та відповідні фазові перетворення в системі Fe-Al. З подальшим підвищенням температури до 900–1000 °C об'ємні зміни зразків характеризуються тенденцією до незначного ущільнення, що інтенсифікується при подальшому підвищенні температури до 1100–1450 °C за рахунок впливу рушійних сил, що сприяють ущільненню пористого тіла (лапласівських сил та дифузійних транспортних механізмів).

3. Вперше встановлено закономірності впливу режимів термічної обробки гарячештапованих алюмінідів заліза на особливості формування міжзеренних границь. Показано, що в вихідних гарячештапованих зразках чітко виявляється практично суцільна сітка міжзеренних границь, що складається головним чином з плоских пор, скупчення неметалічних включень та крихких оксидних (шпінельних) фаз. Після відпалу зразків при температурах до 1350 °C у суцільній сітці спостерігається помітна кількість елементів міжчастинкового зрощування, а з підвищенням температури відпалу до 1450 °C сітка міжзеренних границь перетворюється в суттєво розривну.

4. Отримано експериментальне підтвердження гіпотези щодо суттєвого впливу на властивості спечених матеріалів (нарівні із величиною поруватості матеріалу) міжзеренних площинних дефектів. Так, зокрема, експериментальні дані залежності значень електроопору матеріалу від температури спікання показали суттєву відмінність величин електроопору для зразків, спечених при відносно низьких температурах (1250–1350 °С), від розрахункових значень, отриманих з відомих теоретичних залежностей, тоді як з підвищенням температури спікання до 1400–1450 °С вказана відмінність суттєво зменшується внаслідок поліпшення якості міжчастинкових границь, зменшення їх сумарної протяжності та кількості площинних дефектів в структурі матеріалу, спеченого при більш високих температурах.

5. Вперше показано та науково обгрунтовано ефективність застосування технологічних методів порошкової металургії для отримання алюмінідів заліза з підвищеним рівнем жароміцності у порівнянні із аналогічними сплавами, отриманими з використанням ливарних технологій. За результатами оцінки механічних властивостей сплавів у діапазоні температур 20–600 °С показано, що як для спечених інтерметалідів, так і для литих сплавів аналогічного складу з підвищенням температури випробувань до 500 °С границя текучості сплавів зменшується незначно, а помітне її падіння спостерігається тільки при більш високих температурах випробувань. При цьому, границя текучості сплавів, отриманих з використанням технології порошкової металургії, перевищує значення σ_{02} для литого сплаву на величину від 10 % (при 200 °С) до 50 % (при 600 °С).

Ключові слова: залізо, алюміній, інтерметалід, механоактивація, термічний синтез, спікання, імпульсне гаряче пресування, гаряче штампування, відпал, структура, твердість, міцність, тріщиностійкість, опір повзучості.

ANNOTATION

Tolochyna O. V. Technological principles of creating powder materials based on intermetallic system Fe-Al. – The qualification scientific work as a manuscript.

Thesis for Ph.D. degree of technical science on specialty 05.16.06 – “Powder Metallurgy and Composite Materials” (13 Mechanical Engineering). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

The work is devoted to the solution of the actual scientific and technical problem of development of technological processes of production of intermetallide of iron aluminide with use of methods of powder metallurgy. A comprehensive approach to solving the problem of structure formation and formation of mechanical properties in iron powder aluminide is implemented, which consists in sequential analysis and optimization of the composition and structure at each technological stage

The synthesis of intermetallic phases from mixtures of iron and aluminum powders during heating is investigated. The process of compaction of the obtained iron aluminide during consolidation by traditional sintering, pulsed hot pressing and hot stamping has been studied.

It is shown that the powder materials obtained by the developed technologies are superior to cast analogues, both in high-temperature strength and parameters characterizing the resistance of creep.

The technological modes of stamping developed on two-component systems were used to obtain disperse-strengthened composites based on iron aluminides. The developed materials and technological process of their production have passed successful experimental and industrial approbation and are accepted for introduction for production of a spacer of a nozzle of the diesel engine.

Scientific novelty of the results:

1. The idea of the mechanism of phase formation in the thermal synthesis of iron aluminide from a mixture of iron and aluminum powders was further developed. It is established, in particular, that both at isothermal sintering of such powder mix, and in case of nonisothermal sintering in the course of heating consecutive formation of phases by the mechanism is observed: $(\text{Fe} + \text{Al}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl} (\text{A2}, \text{B2}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al} (\text{A2})$.

2. For the first time, the general laws of evolution of volume and phase changes during heating of the Fe-Al reaction system have been established. It is shown that with an increase in the sintering temperature to 600 °C there is initially a slight (due to the manifestation of the Frenkel and Kirkendall effect), and in the melting temperature of aluminum (at 660 – 680 °C) – a sharp increase in linear dimensions (and, accordingly, porosity) due to high the reactivity of aluminum, which causes a high-intensity exothermic reaction and the corresponding phase transformations in the Fe – Al system. With a further increase in temperature to 900–1000 °C, the volumetric changes of the samples are characterized by a tendency to insignificant compaction, which intensifies with a further increase in temperature to 1100–1450 °C due to the influence of driving forces controlling the porous body (Laplace forces and diffusion transport forces).

3. For the first time regularities of influence of modes of heat treatment of hot-forged iron aluminides on features of formation of intergrain borders are established. It is shown that in the original hot-forged samples a practically continuous grid of intergranular boundaries is clearly detected, consisting mainly of flat pores, clusters of nonmetallic inclusions and brittle oxide (spinel) phases. After annealing of the samples at temperatures up to 1350 °C in the continuous grid, a significant number of elements of interparticle fusion are observed, and with the increase of the annealing temperature up to 1450 °C the grid of intergranular boundaries will turn into essentially discontinuous.

4. The obtained experimental confirmation of the hypothesis on the significant influence on the properties of sintered materials (along with the porosity of the material) of intergranular planar defects. Thus, in particular, experimental

data on the dependence of the values of electrical resistance of the material on the sintering temperature showed a significant difference between the values of electrical resistance for samples sintered at relatively low temperatures (1250–1350 °C), from the calculated values obtained from known theoretical dependences. up to 1400-1450 °C this difference is significantly reduced due to the improvement of the quality of interparticle boundaries, reduction of their total length and the number of planar defects in the structure of the material sintered at higher temperatures.

5. For the first time the efficiency of application of technological methods of powder metallurgy for production of iron aluminides with the increased level of heat resistance in comparison with similar alloys received with use of foundry technologies is shown and scientifically substantiated. According to the results of evaluation of mechanical properties of alloys in the temperature range 20-600 °C it is shown that both for sintered intermetallics and for cast alloys of similar composition with increasing test temperature up to 500 °C the yield strength of alloys decreases slightly, and its noticeable drop is observed only at higher test temperatures. In this case, the yield strength of alloys obtained using powder metallurgy technology exceeds the value of σ_{02} for the cast alloy by 10% (at 200 °C) to 50% (at 600 °C).

Key words: Iron, aluminum, intermetallic, mechanical activation, thermal synthesis, sintering, impact sintering, hot forging, annealing, structure, hardness, strength, fracture toughness, creep resistance.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Іноземні видання:

1. Bagliuk G. A., Tolochin A. I., Iakovenko R. V., **Tolochina A. V.**, Kurikhin V. S. Hot Forging of Powdered Fe₃Al Intermetallic Alloys. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. Varna, Bulgaria: 2015. Volume 1. Issue 2. pp. 53–57. Режим доступу: <https://stumejournals.com/journals/ms/2015/2/53> (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, участь у дослідженні фазового складу та мікроструктури, побудова кривих залежностей густини матеріалу та температури гарячої штамповки від термічної обробки).

2. **Tolochina A. V.**, Bagliuk G. A., Tolochin A. I., Gripatchevsky A. N. Formation of structure and properties of powdered iron aluminide Fe–14% Al at vacuum sintering and hot forging. *Machines. Technologies. Materials*. 2017. Volume 11. Issue 9. pp. 465–469. Режим доступу: <https://stumejournals.com/journals/mtm/2017/9/465> (Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури та основних фізико-механічних властивостей, обробка результатів, написання статті).

Статті, що входять до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Baglyuk G. A., Tolochin A. I., **Tolochina A. V.**, Yakovenko R. V., Gripatchevskii A. N., Golovkova M. E. Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. Volume 55. Issue 5. pp. 297–305. SCOPUS. DOI. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9805-0> (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів і шліфів, аналіз мікроструктури та рентгенограм, дослідження механічних характеристик, участь у написанні статті).

4. Tolochyn O. I., **Tolochyna O. V.**, Bagliuk H. A., Yevych Ya. I., Podrezov Yu. M., Mamonova A. A. Influence of Sintering Temperature on the

Structure and Properties of Powder Iron Aluminide Fe₃Al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Volume 59. Issue 3. pp 150–159. SCOPUS. DOI. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00150-9>. (Особистий внесок здобувача: підготовка сумішей для виготовлення сплавів, аналіз мікроструктури, фазового складу та розрахунок дифрактограм алюмініду заліза, участь у написанні статті).

5. Tolochin A. I., **Tolochina A. V.**, Bagliuk G. A., Yevich Ya.I., Podrezov Yu.N., Molchanovskaya G. M. Influence of the modes of impact sintering on the patterns of structure formation and properties of the Fe–14% Al intermetallic compound obtained from iron and aluminum powders. *Materials Science*. 2020. Volume 56. Issue 4. pp. 496–504. SCOPUS. (Особистий внесок здобувача: дослідження фазового складу інтерметаліду при нагріванні, аналіз мікроструктури, кривих ДТА та дилатогам алюмініду заліза, участь у написанні статті)

6. Tolochyn O. I., Bagliuk H. A., **Tolochyna O. V.**, Yevych Ya. I., Podrezov Yu. M., Okun I. Yu. Effect of processing parameters on the structure and properties of powder Fe–Al intermetallic compounds obtained by sintering and impulse hot pressing. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Volume 59. Issue 7. pp 375–385. SCOPUS. DOI. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00171-4> (Особистий внесок здобувача: виготовлення алюмініду заліза за різними технологічними схемами, побудова графіків залежностей основних фізико-механічних властивостей алюмініду заліза від технологічних режимів імпульсного гарячого пресування, участь у написанні статті)

Статті у наукових фахових виданнях України:

7. Полярус О.М., Мініцький А.В., Гавриленко О.Г., **Жидельова О. В. (Толочина О. В.)**. Вплив обробки в магнітному полі на характеристики міцності детонаційних покриттів систем WC–Co і Fe–Al. *Наукові вісті НТУУ “КПІ”*. 2012. №1. С. 99–103. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/36183>. (Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури та визначення

впливу магнітного поля на механічні властивості детонаційних покриттів, участь у написанні статті).

8. Баглюк Г. А., Толочин О. І., **Толочина О. В.**, Яковенко Р. В. Вплив технологічних режимів гарячого штампування на структуру та властивості порошкових інтерметалідів Fe₃Al. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. Харків: НТУ «ХПІ». 2014. №44 (1087). С. 8–15. http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Наукова_періодика/vestnik. (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів за різними технологічними режимами, дослідження термічного синтезу порошкових сумішей інтерметаліду).*

9. Баглюк Г. А., **Толочина А. В.**, Толочин А. И., Яковенко Р. В., Кудь В. К., Головкова М. Е., Евич Я. И., Грипачевский А. Н. Влияние диборида титана на структуру и свойства горячештампованного интерметаллида Fe₃Al. *Наукові нотатки, Луцьк. 2015. Випуск №50. С. 8–17. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2015_50_3. (Особистий внесок здобувача: визначення фізико-механічних властивостей та аналіз поверхні поверхні руйнування інтерметаліду і композитів на його основі після гарячої штамповки).*

10. **Толочина О. В.**, Баглюк Г. А., Толочин О. І., Яковенко Р. В. Вплив морфології вихідних порошків на структуру і властивості гарячештампованого інтерметаліду Fe–16Al. *Наукові нотатки, Луцьк. 2016. Випуск №53. С. 220–225. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2016_53_38. (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, підготовка шліфів, дослідження впливу морфології вихідних порошків на структуру інтерметаліду, отриманого гарячою штамповкою).*

11. **Толочина О. В.**, Баглюк Г. А., Мамонова А. А., Окунь І. Ю., Евич Я.І. Вплив термомеханічної обробки на властивості і структуру порошкового алюмініду заліза Fe–14Al. *Наукові нотатки, Луцьк. 2017. Випуск №59. С. 278–287. http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Nn_2017_59_47.pdf.*

(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів за різними технологічними схемами, дослідження мікроструктури, вимірювання твердості сплавів, участь у написанні статті).

12. Баглюк Г. А., Толочин О. І., **Толочина О. В.**, Яковенко Р. В. Влияние горячей штамповки на структуру и свойства порошкового интерметаллида Fe_3Al . *Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. Луганск ВНУ им. Даля.* 2014. С. 88–96. http://nbuv.gov.ua/UJRN/rtvotmm_2014_1_14. *(Особистий внесок здобувача: дослідження особливості структури та механічних властивостей інтерметалідів системи залізо-алюміній, отриманих гарячим штампуванням).*

13. **Толочина А. В.**, Мамонова А.А., Окунь И. Ю., Евич Я. И. Получение интерметаллида Fe_3Al методами порошковой металлургии. *Керамика: наука и жизнь.* 2016. Т. 33. №4. С. 28–38. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Knizh_2016_4_5. *(Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, шліфів, дослідження впливу дисперсних зміцнюючих частинок на механічні властивості алюмініду заліза).*

Матеріали наукових конференцій:

14. Оликер В. Е., Гавриленко А. Г., Полярус Е. Н., **Жидельова О. В.** (**Толочина О. В.**), Тимофеева И. И., Подрезов Ю. Н., Гридасова Т. Я. Повышение механических характеристик покрытий WC–Co и Fe_3Al при обработке в магнитном поле. *Материаловедение тугоплавких соединений: материалы III-й международной Самсоновской конференции (Киев, 23–25 мая 2012 г.).* Киев, 2012. С. 176. *(Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для магнітної обробки, виготовлення шліфів, аналіз мікроструктури, участь у написанні роботи) (очна участь).*

15. **Толочина А. В.**, Баглюк Г. А., Толочин А. И., Яковенко Р. В. Структура и свойства горячештампованного порошкового интерметаллида на основе системы Fe–Al. *Порошковая металлургия: современное состояние и*

будущее: тезисы докладов международной конференции (Киев, 22–25 апреля 2014 г.). Киев, 2014. С. 78. (Особистий внесок здобувача: аналіз мікроструктури алюмініду заліза, обговорення експерименту, написання роботи) (очна участь).

16. Баглюк Г. А., **Толочина О. В.**, Толочин О. І., Яковенко Р. В., Куріхін В. С. Горяче штампування порошкових інтерметалідів системи Fe–Al. *Теоретичні та практичні проблеми в обробці матеріалів тиском і якості фахової освіти: тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції (Київ, 19–25 травня 2014 р.). Київ, 2014. С. 13–14. (Особистий внесок здобувача: підготовка порошкових сумішей інтерметалідів, обговорення та аналіз результатів експериментів, участь у написанні роботи) (очна участь).*

17. **Толочина А. В.** Синтез и горячая штамповка интерметаллида Fe_3Al из порошков с различной морфологией. *Физико-химия и технология неорганических материалов: Материалы XI Всероссийской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 16-19 сентября, 2014 г.). Москва, 2014. С.342-343. (Особистий внесок здобувача: підготування вихідних порошоків для отримання інтерметаліду, аналіз фазового складу матеріалу після термічного синтезу, написання роботи) (заочна участь).*

18. **Толочина А. В.**, Толочин О. І., Баглюк Г. А., Яковенко Р. В. Влияние среды нагрева при термическом синтезе и горячей штамповке на структуру и свойства интерметаллида Fe_3Al . *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: Сборник докладов 9-ого Международного симпозиума (Минск, 8–10 апреля 2015 г.). Минск, 2015. Часть 1. С.212–223. (Особистий внесок здобувача: підготування суміші порошоків для отримання гарячештампованого інтерметаліду Fe_3Al , проведення синтезу та визначення зміни маси алюмініду заліза після термічного синтезу в різних середовищах) (очна участь).*

19. **Толочина А. В.** Ударное горячее прессование порошковых интерметаллидов системы Fe–Al. *Физико-химия и технология неорганических материалов: Материалы XII Всероссийской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 16-19 сентября, 2014 г.)*. Москва, 2015. С.111-113. (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, дослідження мікроструктури та міцнісних характеристик*) (заочна участь).

20. **Толочина А. В.**, Баглюк Г. А., Толочин А. И., Яковенко Р. В., Кудь В. К., Мамонова А. А. Горячая штамповка интерметаллида на основе системы Fe–15Al–5Ti. Тезисы докладов 5-ой международной конференции HighMatTech (Киев, 5-8 октября, 2014 г.). Киев, 2014. С. 94. (*Особистий внесок здобувача: досліджено вплив легуючого елементу на основні фізико-механічні властивості інтерметаліду, написання роботи*) (очна участь).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
РОЗДІЛ 1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМИ Fe–Al ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛИ НА ЇХ ОСНОВІ.....	25
1.1 Огляд інтерметалідів алюмініду заліза та композиційних матеріалів на його основі.....	26
1.2 Бінарні впорядковані сплави системи Fe-Al.....	27
1.3 Сучасні технології виготовлення композиційних матеріалів на основі інтерметалідів системи Fe-Al.....	29
1.3.1 Традиційні ливарні методи отримання алюмініду заліза.....	30
1.3.2 Отримання порошків алюмініду заліза розпиленням електроду.....	33
1.3.3 Отримання алюмініду заліза з використанням методів порошкової металургії.....	35
1.3.3.1 Отримання інтерметалідів системи Fe-Al спіканням.....	35
1.3.3.2 Ущільнення порошкових алюмінідів заліза методом гарячого пресування.....	41
1.3.3.3 Використання механосинтезу та технології іскрового плазмового спікання для виготовлення виробів із алюмініду заліза....	43
1.3.3.4 Застосування технологій обробки матеріалів тиском для ущільнення порошкових інтерметалідів.....	44
1.4 Фізико-механічні властивості інтерметалідів системи Fe – Al.....	45
1.5 Сучасне і потенційне застосування алюмінідів заліза.....	54
1.6 Постановка завдань досліджень.....	59
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	62
2.1 Вихідні порошки.....	62

	15
2.2 Приготування сумішей порошоків.....	63
2.3 Підготовка порошкових сумішей заліза з алюмінієм до нагрівання, вивчення синтезу алюмінідів та їх ущільнення при нагріванні.....	66
2.3.1 Синтез алюмінідів заліза при нагріванні із швидкістю 10 °C/хв...	67
2.3.2 Синтез алюмінідів заліза при нагріванні із швидкістю понад 200 °C/хв.....	67
2.3.3. Дослідження ущільнення при нагріванні.....	68
2.4 Консолідація порошкових сумішей.....	68
2.4.1 Спикання порошкових зразків Fe+Al.....	69
2.4.2 Імпульсне гаряче пресування порошкових зразків Fe+Al.....	70
2.4.3 Гаряче штампування порошкових зразків Fe+Al.....	71
2.4.4 Аргонно-дуговий переплав порошкових зразків Fe+Al.....	74
2.5 Випробування зразків на фізико-механічні властивості.....	74
2.5.1 Фізичні властивості.....	75
2.5.2 Механічні властивості.....	75
2.5.3 Повзучість на вигин при високотемпературному випробуванні.....	77
2.6 Дослідження структури.....	78
2.6.1 Електронна мікроскопія	78
2.6.2 Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз.....	78
2.6.3 Рентгено-фазовий аналіз.....	78
2.6.4 Термічний аналіз.....	79
РОЗДІЛ 3 ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ АЛЮМІНІДУ ЗАЛІЗА З СУМІШІ ПОРОШКІВ (Fe-Al).....	80
3.1 Вплив температури і часу витримки на утворення інтерметалідів в системі Fe-Al при спиканні у вакуумі порошкових заготовок.....	80
3.2 Синтез алюмініду заліза під час нагрівання зразків зі швидкістю понад 200 °C/хв.....	88
3.3 Вплив інтенсивного розмелювання порошоків заліза і алюмінію на процес синтезу алюмініду заліза.....	93
3.4 Вплив синтезу інтерметалідних фаз в порошковій суміші Fe і Al при	

	16
нагріванні на процес спікання.....	97
3.5 Висновки за розділом 3.....	103
РОЗДІЛ 4 СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	
АЛЮМІНІДУ ЗАЛІЗА СКЛАДУ Fe ₃ Al, ОТРИМАНОВОГО СПІКАННЯМ,	
ІМПУЛЬСНИМ ГАРЯЧИМ ПРЕСУВАННЯМ І ГАРЯЧИМ	
ШТАМПУВАННЯМ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ТА ВПЛИВ	
НАСТУПНОЇ ТЕРМООБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ УЩІЛЬНЕНИХ	
ЗРАЗКІВ.....	
	105
4.1 Вплив механоактивації на особливості спікання порошкових	
сумішей системи Fe-14%Al	106
4.1.1 Структура і властивості алюмініду заліза, отриманого спіканням	
з вихідних порошкових сумішей	106
4.1.2 Структура і властивості алюмініду заліза, отриманого спіканням	
з механоактивованої суміші порошоків.....	114
4.2 Імпульсне гаряче пресування (ІГП) пресовок з вихідної та	
розмеленої порошкових сумішей.....	116
4.2.1 Вплив ІГП і термообробки ущільненого алюмініду заліза на	
структуру і властивості сплаву.....	116
4.2.2 Вплив ІГП і термообробки ущільненого алюмініду заліза з	
механоактивованої суміші порошоків на структуру і властивості	
зразків.....	122
4.2.3 Вплив ІГП і термообробки ущільненого алюмініду заліза з	
механоактивованої суміші порошоків Fe-25% Al на структуру і	
властивості зразків.....	128
4.3 Гаряче штампування зразків алюмініду заліза з порошкової суміші	
Fe-Al.....	132
4.4 Гаряче штампування механоактивованого порошкового алюмініду	
заліза і композитів на його основі.....	140
4.5 Висновки за розділом 4.....	151

РОЗДІЛ 5 ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІДІВ ЗАЛІЗА, ОТРИМАНИХ ЗА РІЗНИМИ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ СХЕМАМИ.....	154
5.1 Залежність механічних характеристик алюмініду заліза Fe-Al від температури.....	154
5.2 Повзучість алюмінідів заліза, отриманих з використанням різних технологічних схем.....	162
5.3 Дослідно–промислова апробація розробленої технології.....	165
5.3.1 Отримання заготовки композиційного матеріалу Fe-15%Al- 2%TiB ₂	169
5.3.2 Експлуатаційні випробування експериментальної проставки форсунки дизельного двигуна.....	171
5.4 Висновки за розділом 5.....	173
ВИСНОВКИ	174
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	177
ДОДАТКИ	192

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КМ – композиційний матеріал

КПМ – композиційний порошковий матеріал

ОЦК – об'ємноцентрована кубічна ґратка

СВС – саморозповсюджуючийся високотемпературний синтез

ГП – гаряче пресування

ГІП – гаряче ізостатичне пресування

ГШ – гаряче штампування

SLM – селективне лазерне плавлення

LENS – лазерне проектування сітки

УСА – аномальна межа плинності

ЛРСА – локальний рентгеноспектральний аналіз

МРСА – мікрорентгеноспектральний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

РЕМ – растрова електронна мікроскопія

ДТА – диференційний термічний аналіз

ТГ – термогравіметрія

ІГП – імпульсне гаряче пресування

$\sigma_{\text{виг}}$ – границя міцності на вигин;

$\sigma_{0,2}$ – границя плинності;

HV – твердість за Віккерсом;

ДДС – динамічне деформаційне старіння

ДВЗ – двигун внутрішнього згорання

ПНВТ – паливний насос високого тиску

% – маються на увазі масові відсотки, при використанні інших відсотків (атомних, об'ємних) це відмічається в тексті

ВСТУП

Актуальність теми. Алюмініди заліза представляють технічний інтерес через їх привабливі механічні та корозійностійкі властивості, а також відносно низьку вартість, оскільки вони містять мало або взагалі не містять дорогих легуючих елементів. Вони відносно легкі, з щільністю близько 75–85% щільності заліза, і мають дуже високі питомі модулі пружності. Протягом останнього десятиліття інтерес перейшов до розробки матеріалів для застосування при більш високих температурах (600–700 °C) на електростанціях з надкритичною парою та при дуже високих температурах (близько 1000 °C), таких як нафтохімічна обробка та обладнання для переробки вугілля / деревини.

Найбільш розвинуті промислові схеми отримання алюмініду заліза до останнього часу базувались на ливарній технології. В літературі існує велика кількість оглядів та експериментальних робіт, які стосуються структури та властивостей цих сплавів. Найвідоміші роботи наукової школи інституту MPIE (Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Німеччина), яку очолює Martin Palm. Високотемпературні властивості найбільш ґрунтовно проаналізовані D. G. Morris із співр. Структурні моделі деформації та руйнування в широкому діапазоні температур розглянуто U. Messerschmidt та іншими. Порошкові технології поки менш опрацьовані. Є певні технологічні напрацювання, які представлені в роботах Haiyan Gao зі спів., J. Wang, H. Song та інші. Але ґрунтовний аналіз різних порошкових технологій та науково обґрунтований підхід до оптимізації технологічних параметрів на кожному етапі отримання кінцевого продукту поки відсутній. Переваги порошкової технології у випадку отримання виробів з алюмініду заліза пов'язані не тільки зі спрощенням обробки виробів складної форми з відносно крихкого напівфабрикату, але й через унікальні можливості отримання за допомогою порошкових методів композитів, які зміцнені дисперсними частинками. Саме така структура розглядається як найбільш

перспективна для підвищення високотемпературних властивостей. Вищенаведене обумовило *актуальність* теми дисертаційної роботи, яка присвячена вирішенню науково-технічної задачі з розробки та удосконалення технологічних процесів виготовлення виробів з Fe–Al інтерметалідів на основі результатів аналізу впливу технологічних схем та режимів їх отримання на особливості структуроутворення та основні фізико-механічні і експлуатаційні властивості.

Зв'язок з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота відповідає основним науковим напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича та виконана відповідно до відомчих та пошукових тем: «Розробка фізико-хімічних основ процесів консолідації та структуроутворення високотноситливих металоматричних композитів на основі сплавів заліза, алюмінію та титану з високомодульними наповнювачами» (№ державної реєстрації 0115U000101, шифр теми III-3-15), «Розробка технологій синтезу та дослідження властивостей високотноситливих дисперснозміцнених порошкових композитів конструкційного і електротехнічного призначення на основі сплавів міді та алюмінію» (№ державної реєстрації 0112U002398, шифр теми III-21-12(Ц)), «Сталі на основі системи Fe-Al, армовані високомодульними тугоплавкими сполуками для автомобіле- та літакобудування» (№ державної реєстрації 0118U003205, шифр теми III-12-18), «Перспективні композиційні матеріали на основі інтерметалідів систем Ni-Al, Ni-Ti, Ti-Al, Fe-Al для захисту та відновлення деталей двигунів автомобільної, авіаційної та гідроенергетичної промисловості» (№ державної реєстрації 0117U006184, шифр теми II-7-17).

Мета роботи: дослідити вплив технологічних факторів на особливості фазоутворення, структуроутворення та фізико-механічні властивості інтерметалідів алюмініду заліза, отриманих з використанням методів порошкової металургії; оптимізувати технологічні параметри та створити матеріали з високими механічними та службовими характеристиками.

Для досягнення мети в роботі необхідно було виконати наступні задачі:

1. Дослідити вплив температури та часу витримки при термічному синтезі на процеси утворення Fe-Al фаз;
2. Розробити технологічні режими спікання зразків алюмініду заліза з порошкових сумішей Fe+Al, які поєднують високу міцність та задовільну пластичність;
3. Встановити оптимальні режими імпульсного гарячого пресування та наступного відпалу;
4. Проаналізувати вплив умов нагрівання та температури штампування на структуроутворення та властивості алюмініду заліза;
5. Дослідити високотемпературні властивості алюмінідів заліза, що отримані за різними технологіями;
6. Відпрацювати технологію отримання порошкового композиту Fe-15%Al - TiB₂ та провести дослідно-промислову апробацію технології в умовах промислового підприємства.

Об'єкт дослідження: фізико-хімічні процеси та механізми деформації та руйнування, що визначають умови структуроутворення та комплекс механічних властивостей порошкових алюмінідів заліза.

Предмет дослідження: термо-кінетичні параметри технологічних процесів отримання алюмінідів заліза з вихідних порошків шляхом спікання, імпульсного гарячого пресування (ІГП) або гарячого штампування (ГШ).

Методи дослідження. В роботі використані наступні фізико-механічні методи досліджень: диференційний термічний аналіз (ДТА), дилатометрія, рентгенофазовий аналіз, локальний рентгеноспектральний аналіз, хімічний аналіз, дослідження електроопору, скануюча мікроскопія, механічні випробування на триточковий вигин, тріщиностійкість, одновісне стискання та повзучість.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Дістали подальшого розвитку уявлення щодо механізму фазоутворення при термічному синтезі алюмініду заліза із суміші порошків заліза та алюмінію. Встановлено, зокрема, що як при ізотермічному спіканні такої порошкової суміші, так і в разі неізотермічного спікання в процесі нагрівання спостерігається послідовне утворення фаз за механізмом: $(\text{Fe} + \text{Al}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{Al}_5 \rightarrow \text{FeAl} (\text{A2}, \text{B2}) \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al} (\text{A2})$.

2. Вперше встановлені загальні закономірності еволюції об'ємних та фазових змін при нагріванні реакційної системи Fe–Al. Показано, що зі збільшенням температури спікання до 600 °C відбувається спочатку незначне (обумовлене проявом ефектів Френкеля та Кіркендала), а в області температури плавлення алюмінію (при 660–680 °C) – стрибкоподібне збільшення лінійних розмірів (і, відповідно, поруватості), обумовлене високою реакційною здатністю алюмінію, що викликає високоінтенсивну екзотермічну реакцію та відповідні фазові перетворення в системі Fe–Al. З подальшим підвищенням температури до 900–1000 °C об'ємні зміни зразків характеризуються тенденцією до незначного ущільнення, що інтенсифікується при подальшому підвищенні температури до 1100–1450 °C за рахунок впливу рушійних сил, що сприяють ущільненню пористого тіла (лапласівських сил та дифузійних транспортних механізмів).

3. Вперше встановлено закономірності впливу режимів термічної обробки гарячештапованих алюмінідів заліза на особливості формування міжзеренних границь. Показано, що в вихідних гарячештапованих зразках чітко виявляється практично суцільна сітка межзеренних границь, що складається головним чином з плоских пор, скупчення неметалічних включень та крихких оксидних (шпінельних) фаз. Після відпалу зразків при температурах до 1350 °C у суцільній сітці спостерігається помітна кількість елементів міжчастинкового зрощування, а з підвищенням температури відпалу до 1450 °C сітка міжзеренних границь перетворюється в суттєво розривну.

4. Отримано експериментальне підтвердження гіпотези щодо суттєвого впливу на властивості спечених матеріалів (нарівні із величиною поруватості матеріалу) міжзеренних площинних дефектів. Так, зокрема, експериментальні дані залежності значень електроопору матеріалу від температури спікання показали суттєву відмінність величин електроопору для зразків, спечених при відносно низьких температурах (1250–1350 °С), від розрахункових значень, отриманих з відомих теоретичних залежностей, тоді як з підвищенням температури спікання до 1400–1450 °С вказана відмінність суттєво зменшується внаслідок поліпшення якості міжчастинкових границь, зменшення їх сумарної протяжності та кількості площинних дефектів в структурі матеріалу, спеченого при більш високих температурах.

5. Вперше показано та науково обгрунтовано ефективність застосування технологічних методів порошкової металургії для отримання алюмінідів заліза з підвищеним рівнем жароміцності у порівнянні із аналогічними сплавами, отриманими з використанням ливарних технологій. За результатами оцінки механічних властивостей сплавів у діапазоні температур 20–600 °С показано, що як для спечених інтерметалідів, так і для литих сплавів аналогічного складу з підвищенням температури випробувань до 500 °С границя текучості сплавів зменшується незначно, а помітне її падіння спостерігається тільки при більш високих температурах випробувань. При цьому, границя текучості сплавів, отриманих з використанням технології порошкової металургії, перевищує значення $\sigma_{0,2}$ для литого сплаву на величину від 10 % (при 200 °С) до 50 % (при 600 °С).

Практичне значення одержаних матеріалів.

1) На основі результатів проведених експериментальних досліджень розроблено ряд технологічних схем та обгрунтовано технологічну доцільність використання методів порошкової металургії для отримання високощільних виробів з Fe–Al інтерметалідів, що за своїми фізико-механічними властивостями як при кімнатних, так і при підвищених температурах помітно перевищують рівень властивостей аналогічних сплавів, отриманих за традиційними ливарними технологіями.

2) Результати виконання комплексних теоретичних та експериментальних досліджень знайшли практичне застосування при розробці технології виготовлення з використанням технології гарячого штампування проставки форсунки дизельного двигуна з дисперсно-зміцненого композиту на основі алюмініду заліза, армованого диборидом титану. Запропонована технологія пройшла успішні дослідно-промислові випробування. (Акт дослідно-промислової апробації результатів дисертаційної роботи від 27 січня 2021 р.).

Особистий внесок здобувача. Основні результати, викладені в роботі, отримані особисто автором або за його безпосередньої участі в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ. 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 етапів досліджень здобувачем було сформульовано основні висновки щодо роботи. Зразки за технологією гарячої штамповки та імпульсного гарячого пресування були виготовлені спільно з к.т.н. Толочиним О.І та к.т.н. Яковенко Р.В. Дослідження механічної поведінки були виконані спільно із зав.відділу, д.ф.-м.н. Подрезовим Ю.М. та к.ф.-м.н.Євичем Я.І., електронну мікроскопію виконано спільно з н.с. Окунем І.Ю, рентгенологічні дослідження проведено спільно з к.т.н. Мамоновою А.А.

Публікації. Матеріали дисертації викладені в **20** наукових працях, з них **13** статей у фахових вітчизняних та закордонних періодичних виданнях в галузі технічних наук, з яких **4** статті у виданнях, що індексуються в наукометричних базах даних “Scopus”, **7** тез доповідей у збірниках наукових конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається із вступу, **п'яти** розділів, загальних висновків, переліку використаних джерел та додатків. Викладена на 6,5 авторських аркушах, містить 79 рисунків, 18 таблиць та 3 додатка. Список посилань містить 156 найменувань.

РОЗДІЛ 1

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ІНТЕРМЕТАЛІДІВ СИСТЕМИ Fe-Al ТА КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ЇХ ОСНОВІ

Прогрес цивілізації так чи інакше пов'язаний з матеріалами. Створення, вдосконалення і застосування яких залежить від рівня розвитку суспільства, оскільки потреби в нових машинах та агрегатах потребують створення нових сплавів.

Інтерметаліди – новий клас матеріалів (хімічні сполуки металів), які за своєю структурою займають проміжне положення між металами і керамікою. Вони мають складну кристалічну структуру з наявністю в міжатомних зв'язках до 30% ковалентної складової, що і визначає їх унікальні фізико-механічні властивості (висока жароміцність, низька щільність, висока зносостійкість) [1].

Інтерметаліди утворюються в результаті взаємодії компонентів при сплавленні, конденсації з пари, а також при реакціях у твердому стані внаслідок взаємної дифузії (при хіміко-термічній обробці), при розпаді пересиченого твердого розчину одного металу в іншому, в результаті інтенсивної пластичної деформації при механічному сплавленні (механоактивації). Для інтерметалідів характерний переважно металевий тип хімічного зв'язку та специфічні металеві властивості. Однак серед них є також з'єднання з іонним зв'язком (так звані валентні сполуки, які утворюються з елементів різної хімічної природи і які представляють собою стехіометричні з'єднання) [2 – 4].

Інтерметаліди є перспективними конструкційними та функціональними матеріалами, деякі з них досить давно застосовуються у промислових цілях. У роботах В. І. Ітіна, О. Г. Мержанова, М. Palm, S.C. Deevi, D.G. Morris, C.T. Liu, С. G. McKamey і ряду закордонних дослідників наведені докладні описи структури і властивостей інтерметалідів, а також аналіз перспектив їх практичного застосування [5 – 13].

1.1 Огляд інтерметалідів алюмініду заліза та композиційних матеріалів на його основі

Перспективними інтерметалідними конструкційними матеріалами, які набули особливого поширення в останні роки, завдяки унікальному комплексу фізико-механічних властивостей є матеріали на основі алюмініду заліза Fe_3Al , $FeAl$. Зокрема, сплави на основі алюмінідів заліза Fe_3Al вирізняються хімічною стійкістю та високим опором корозії, високою зносостійкістю, жаростійкістю та жароміцністю, мають достатньо високі міцнісні властивості при кімнатній та підвищених температурах. Окрім цього, характеризуються низькою густиною і вартістю, завдяки чому знаходять все більше застосування у галузях народного господарства, хоча використання сполук алюмінідів заліза в чистому вигляді обмежено їх низькою пластичністю і підвищеною крихкістю при кімнатній температурі. Проте, існує кілька способів для боротьби з даними недоліками – управління розміром і формою зерна, використання легуючих елементів, тощо [12, 14 – 17]. Механічні та експлуатаційні властивості також можна підвищити створенням композитів на основі інтерметалідів з тугоплавкими частинками розміром до 10 мкм [18]. Для зміцнення інтерметалідної матриці використовують карбідні, боридні та оксидні дисперсні фази – TiC , TiB_2 , WC , Al_2O_3 [18 – 21]. Зокрема, зміцнення інтерметалідної матриці частинками TiB_2 обумовлено високою термічною стабільністю дибориду титану, відсутністю формування побічних крихких фаз між матрицею та тугоплавкою фазою, а також властивістю підвищення міцності на границях зерен, що допомагає уникнути крихкого міжкристалітного руйнування [12, 18].

Дослідження алюмінідів заліза розпочалися більше століття тому і призвели до багатьох фундаментальних знахідок. Ці матеріали викликають новий інтерес для промислового застосування, оскільки вони є економічною альтернативою нержавіючим сталям, та сплавам на основі нікелю та кобальту. Нещодавно було досягнуто значного прогресу у зміцненні цих

сплавів при високих температурах, що призвело до нових концепцій їх використання [10].

Ефективне застосування цих матеріалів полягає в знаходженні правильної технології виготовлення, не втрачаючи при цьому переваги її низької вартості [22].

Розглянуті алюмініди заліза – це сплави на основі системи Fe – Al, у яких матриця складається з неупорядкованого твердого розчину ОЦК (Fe, Al) (A2) або впорядкованих інтерметалідних фаз FeAl (B2) та Fe₃Al (D0₃).

1.2 Бінарні впорядковані сплави системи Fe – Al

Алюмініди заліза – це клас інтерметалідів, які мають різноманітні структурні форми. В контексті даної дисертації основний матеріал складається з алюмініду заліза з фазою Fe₃Al. Велике число досліджень присвячені діаграмі стану Fe–Al, ґрунтовні огляди яких дано в роботах [23 – 27].

Фазова діаграма системи Fe-Al показана на рисунку 1.1. У багатій залізом області існує неупорядкований твердий розчин (A2), недосконало впорядкована структура B2, впорядкований інтерметалід Fe₃Al зі структурою D0₃, а також так звана κ-область (ділянки фазової діаграми A2 + B2 і A2 + D0₃). Діапазон складу алюмінідів заліза, придатних для структурних застосувань, знаходиться в багатій залізом області, де знаходиться фаза Fe₃Al [28, 29]. Інтерметалід Fe₃Al має стехіометричний склад Fe–25ат.%Al (Fe–13,8 мас.% Al), а область існування даного інтерметаліду поширюється на вміст концентрації алюмінію від 23,6 ат.% (13 мас.%) до 36,8 ат. % (22 мас.%).

Відповідно діаграмі стану системи Fe – Al, високотемпературний стан впорядкованого сплаву Fe₃Al представляє собою однорідний твердий розчин Al в Fe (α), в якому атоми компонентів випадковим чином розподілені по вузлам кристалічної ґратки (ґратка типу A2), рис.1.2 а. Надструктури B2 та

DO_3 утворюються на базі ОЦК заліза. Структура B2 – впорядкований твердий розчин з ОЦК ґраткою, в якій атоми Al знаходяться в центрі кожної ґратки, рис. 1.2 б. Структура DO_3 – впорядкований твердий розчин, в якому атоми Al знаходяться в центрі ґратки через одну, рис. 1.2 в.

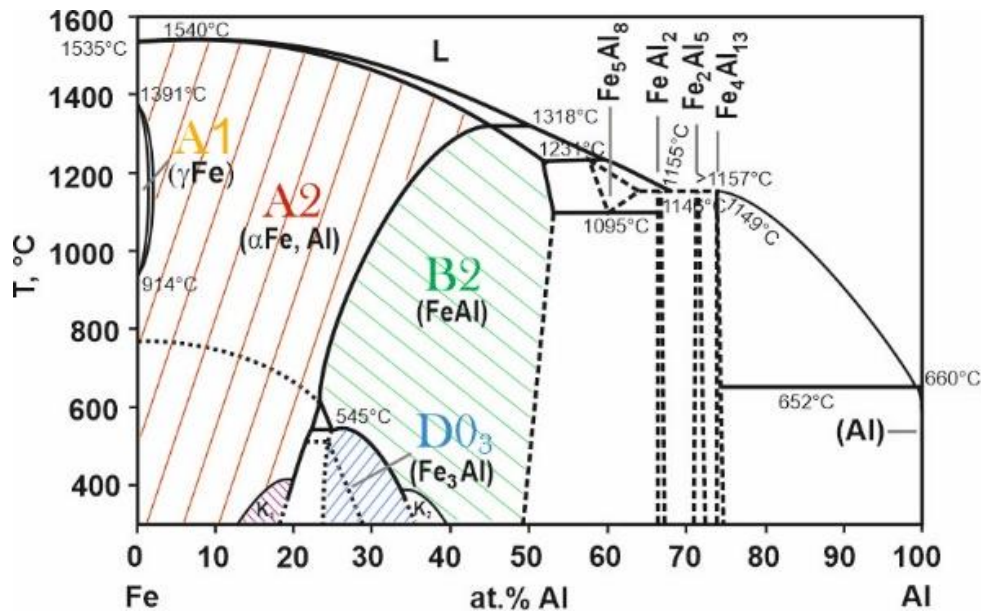


Рисунок 1.1 – Фазова діаграма стану системи Fe – Al [25, 26]

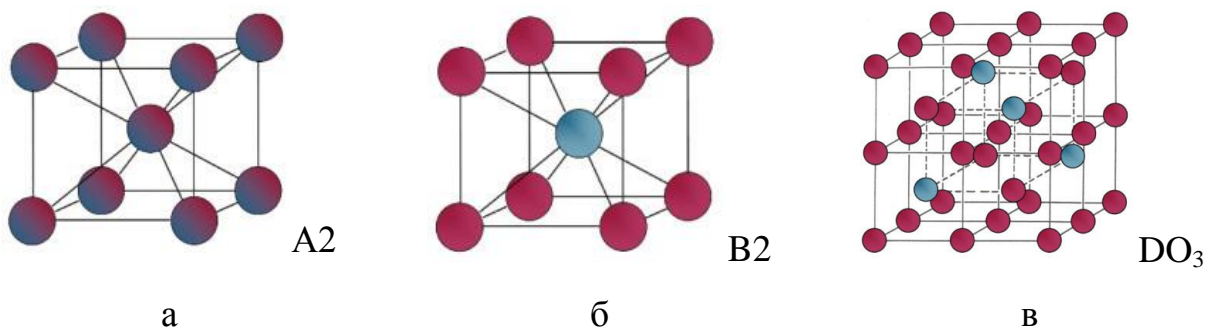


Рисунок 1.2 – Схеми структур в залежності від типу впорядкування

Дослідження структури і властивостей сплавів на основі інтерметаліду Fe_3Al ведуться понад 50 років. Структура інтерметаліду Fe_3Al в рівноважному стані і фазові перетворення вивчені відносно добре, проте, дані по структурному стану інтерметаліду в нерівноважному (загартованому) стані носять несистематичний характер.

1.3 Сучасні технології виготовлення композиційних матеріалів на основі інтерметалідів системи Fe-Al

В останні роки для отримання алюмінідів заліза було запропоновано багато нових технологічних процесів, але в їх основі лежать два підходи: 1) отримання інтерметаліду із розплаву алюмінію та заліза, 2) синтез інтерметаліду із порошків заліза та алюмінію, рис. 1.3. Загальною особливістю всіх технологічних процесів отримання інтерметаліду є їх багатостадійність, але кількість операцій та енергоефективність кожного із способів будуть різними. Однак, методи порошкової металургії на відміну від ливарних технологій дають змогу отримувати окрім інтерметалідів, композиційні матеріали на їх основі, що дозволяє керувати та створювати нові структури, які забезпечують підвищені механічні властивості матеріалу, як в звичайних умовах експлуатації, так і в екстремальних умовах високих температур та агресивних середовищ.



Рисунок 1.3 – Способи виробництва алюмініду заліза [28]

1.3.1 Традиційні ливарні методи отримання алюмініду заліза

Найбільшого розповсюдження отримання інтерметалідів системи Fe-Al набули ливарні методи. Вважалося, що схеми отримання алюмініду заліза із розплавів металів є найекономічнішим рішенням. Однак такі методи пов'язані з багатьма проблемами. Використання вологої сировини або вологи навколо плавильного тиглю може призвести до утворення великих кількостей водню при реакції алюмінію з парами води. Розплавлений алюмінід заліза може розчинити великі кількості водню, із-за якого під час кристалізації сплаву утворюються великі пори та раковини, що приводить до низької якості виливків та низьких властивостей. Застосування захисного середовища або вакууму дозволило уникнути вказаних дефектів виливок, але такі удосконалення технології підвищили вартість сплаву. Було розроблено ряд методів виплавки алюмініду заліза, серед яких: індукційна виплавка на повітрі (AIM), вакуумно-індукційна виплавка (VIM), вакуумно-дуговий перепплав (VAR), електрошлаковий перепплав (ESR), електронно-променева виплавка (EB) [14, 30-33]. В розвиток енергоефективності методів виплавки в лабораторії *Oak Ridge (США)* розробили технологію отримання інтерметалідів Echo-Melt™ [34, 35], що вирізняється ефективним використанням тепла від екзотермічної реакції заліза та алюмінію при реалізації процесу плавки та легшим введенням легуючих елементів до розплаву. Даний процес комерційно використовувався United Defense LP (Анністон, Алабама, США) і Alloy Engineering and Casting Company (Шампейн, Іллінойс, США) [36].

Однак, вищенаведені ливарні технології є досить складними і багатостадійними процесами, які вимагають значних енерговитрат, що призводить до подорожчання продукції і зниження ефективності їх застосування, та часто не забезпечують необхідний рівень властивостей в отриманих матеріалах.

В роботі [37] наведено типову макроструктуру перерізу вилівка алюмініду заліза Fe_3Al , де виділяється три зони (рис. 1.4): 1) зовнішня дрібнозерниста зона (скоринка), 2) зона стовпчастих кристалів, 3) зона великих рівновісних кристалів в центрі вилівка.

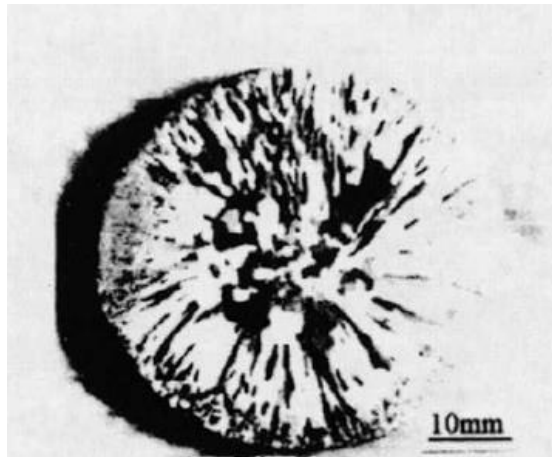
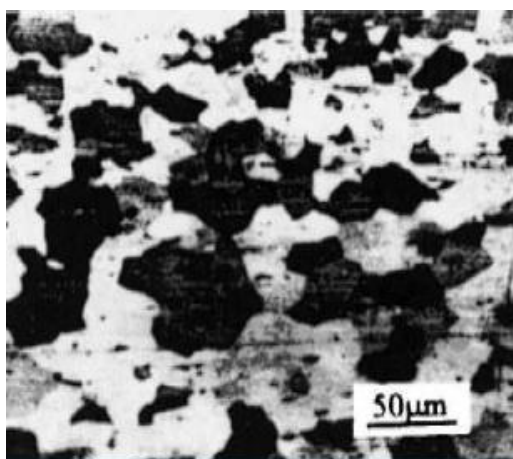
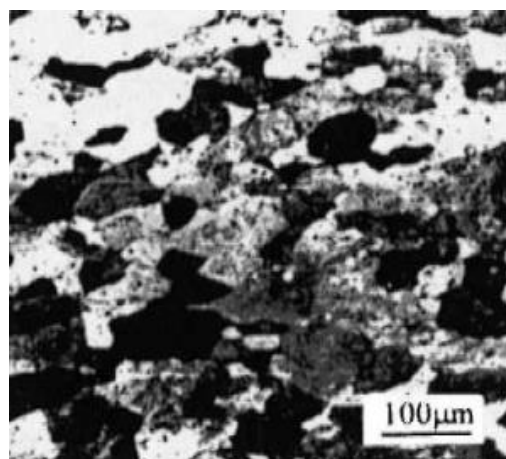


Рисунок 1.4 – Типова макроструктура вилівка інтерметаліду Fe_3Al [37]

Для покращення властивостей виплавлених інтерметалідів обов'язково застосовують наступну обробку тиском (гаряча екструзія, прокатування, кування), де за рахунок гарячої пластичної деформації відливка відбувається заліковування дефектів у вигляді пор і мікротріщин та диспергується структура. Автори роботи [37] показали, що гаряче прокатування та кування вилівка інтерметаліду Fe_3Al при температурах близько 1100 С призводить до поступового перетворення стовпчастої структури в перекристалізовану дрібнозернисту (рис. 1.5).



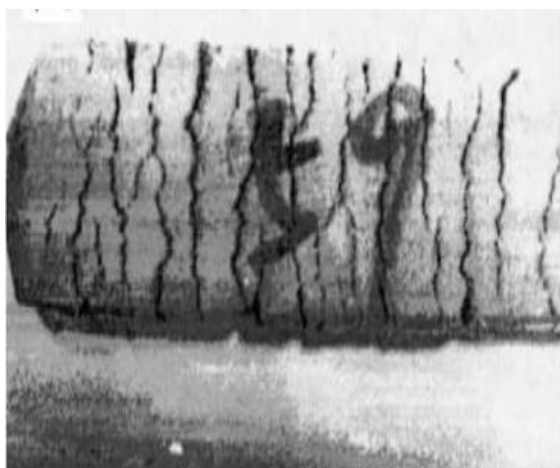
а



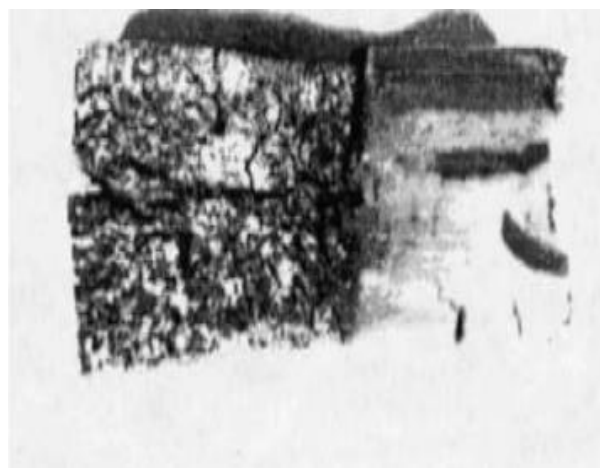
б

Рисунок 1.5 – Мікроструктура виливка після гарячого прокатування (а) та кування (б) [37]

Однак, матеріали даного класу вважаються складними для деформаційної обробки. Під час такої обробки алюмінідів спостерігається деформаційне зміцнення (наклеп). На поверхні матеріалу утворюються тріщини (рис. 1.6).



а



б

Рисунок 1.6 – Поверхневі тріщини на зразках виливка інтерметаліду Fe_3Al після гарячого прокатування (а) та кування (б) [37]

Використовуючи процес гарячого пресування виливка, внаслідок його низького рівня деформації, можна зменшити поверхневе розтріскування

зразків, але мікроструктура зразка після гарячого пресування не диспергується, як після гарячого кування. У випадку комбінації процесів гарячого пресування з подальшим гарячим куванням вдається уникнути формування тріщин на поверхні зразка, а зеренна структура є рівномірною та дрібнозернистою [37].

Але додаткові операції обробки тиском вилівка значно підвищують вартість кінцевого продукту.

1.3.2. Отримання порошків алюмініду заліза розпиленням електроду

Отримання розпиленням із відливки-електроду порошків інтерметалідів з подальшою консолідацією можна вважати проміжним способом, або способом, що об'єднує технології ливарного виробництва та порошкової металургії.

Найбільшого поширення виготовлення порошків сплавів інтерметалідів системи Fe – Al набув метод плазмового плавлення і центробіжного розпилення при швидкому обертанні литої заготовки (PREP) [12, 38]. Причому, розпилення розплаву газом дозволяє отримувати сферичні порошки, а після розпилення в воді або полімері порошок набуває складної (ірегулярної) форми, що важливо для подальшої консолідації порошків в об'ємний виріб, тому що механічне зчеплення між сферичними частинками є гіршим. Причому, розпилений в полімері порошок алюмініду заліза містить більше вуглецю та менше окислюється з поверхні, а розпилений в воді порошок на поверхні частинок містить плівку із оксиду алюмінію. При подальшій інтенсивній деформації виробу із розпилених у воду порошків оксидна плівка подрібнюється та занурюється всередину матеріалу. Таким чином, за твердженням авторів патенту [39] можна отримати зміцнений дисперсними оксидними частинками алюмінід заліза.

Однак, при отриманні порошків алюмініду заліза методом PREP розмір частинок становить 40 – 150 мкм і при подальшій консолідації даних порошків у безпористий виріб шляхом гарячого кування, екструзії або прокатування утворюються направлена анізотропна структура. Суттєво витягнуті зерна в структурі порошкового інтерметаліду в подальшому перекристалізують в рівномірні дрібні зерна шляхом відпалу [12, 40].

Автор роботи [28] вказує, що сферичні порошки інтерметалідів можна ущільнювати стандартним методом порошкової металургії – спіканням. Але літературних даних у відкритому доступі, щодо реалізації спікання такого виду порошків не знайдено.

Альтернативним методом отримання виробів із порошків сферичної форми є адитивні технології, наприклад, селективне лазерне плавлення (SLM) [41 – 43] або лазерна схема проектування (формування) (LENS[®]) [44, 45].

Кількість досліджень у галузі аддитивного виробництва суттєво зросла за останні кілька років [46], оскільки ця група методів відкриває унікальні виробничі можливості з точки зору геометрії [47] та складності виготовлених конструкцій. Проте властивості сплавів, що отримано даними методами, в повній мірі ще не задовольняють їх достатньому рівню. Хоча, також проведено дослідження, результати яких показали, що деталі, вироблені в процесі LENS[®], характеризувалися високими механічними властивостями завдяки дрібній мікроструктурі, що виникає внаслідок специфічних умов охолодження та високих швидкостей охолодження [44, 48].

1.3.3 Отримання алюмініду заліза з використанням методів порошкової металургії

1.3.3.1 Отримання інтерметалідів системи Fe-Al спіканням

В останні роки для отримання інтерметалідів системи Fe – Al та композиційних матеріалів на їх основі велика увага приділяється методам порошкової металургії, яка дозволяє управляти структурою та створювати матеріали з наперед заданими властивостями, а також отримувати готову продукцію складної геометричної форми. [49 – 51].

Підвищення фізико-механічних та експлуатаційних характеристик алюмінідів заліза та композитів на їх основі за рахунок інженерії структури можливо при отриманні інтерметалідів із елементарних порошків заліза та алюмінію. Окрім того, основні методи порошкової металургії складаються з етапів пресування порошку [52 – 55] та спікання, що впливає на економічну ефективність їх виготовлення. З огляду на це, вигідно використання порошкових сумішей, оскільки процес консолідації алюмініду є простішим та дешевшим, ніж застосування порошків попередньо сформованих інтерметалідів. У цьому контексті представляє значний інтерес утворення інтерметалідів *in situ* у нагрітій суміші металевих порошків.

Отже, при отриманні алюмінідів заліза методами порошкової металургії особливу увагу слід приділити синтезу сплаву з елементарних порошків Fe і Al, які в необхідній композиції (співвідношенні компонентів) утворюють необхідну інтерметалідну сполуку FeAl відповідно до фазової діаграми. Одним із прогресивних методів отримання алюмінідів є процес саморозповсюджуючого високотемпературного синтезу (CBC (SHS)) [56 – 58]. Такий процес також називається синтезом згоряння або реакційним синтезом, та полягає в тому, що під час нагрівання ініціюється екзотермічна реакція взаємодії між частинками порошків, а утворене тепло може бути використано для того, щоб процес самопідтримувався. Незважаючи на свою

велику енергозберігаючу перевагу, цей метод, головним чином, призводить до утворення інтерметаліду з пористою структурою, та потребує подальшої обробки тиском. Окрім того, ініціювання та проходження процесу СВС у суміші елементарних порошків залежить від багатьох факторів, серед яких, дисперсність порошку, початкова пористість заготовки, швидкість нагрівання і вважається процесом, який складно контролювати.

При отриманні алюмініду заліза шляхом спікання елементарних порошків в процесі нагрівання виникає екзотермічна реакція. Внаслідок такої реакції у порошкових зразках спостерігалось суттєве розбухання і при подальшому спіканні заліковування отриманої пористості є досить складним завданням, що відзначено в роботах [59, 60]. Автори дослідження [61] вивчали реакційне спікання ущільнених зразків Fe–Al і виявили, що суттєве набухання при нагріванні здебільшого обумовлене утворенням фази Fe_2Al_5 . Вони припустили, що велике теплове розширення зумовлене швидким виділенням екзотермічного тепла з декількох реакцій, що відбуваються одночасно всередині зразка, з наступною усадкою внаслідок розсіювання тепла. Великі відмінності у твердих розчинностях, температурах плавлення та швидкості дифузії [22, 62, 63] для компонентів призводять до розвитку пор, що викликає набухання в зразку.

Механізми, що проходять при ізотермічному спіканні суміші з елементарних порошків заліза та алюмінію у температурному діапазоні 570–630 °C також вивчали автори роботи [64, 65]. Аналіз спеченої перед екзотермічною реакцією матеріалу, показав, що поряд з фазою Fe_2Al_5 та твердим розчином алюмінію в залізі Fe(Al) утворюються високоалюмінієві фази $FeAl_2$ і $FeAl_3$. Остаточний сформований спіканням інтерметалід складається з фази FeAl. Результати рентгенографічних та мікроструктурних досліджень підтвердили, що існують два механізми формування фаз в системі Fe–Al. По-перше, високоалюмінієва фаза $FeAl_3$ та Fe_2Al_5 утворюються шляхом повільної дифузії при температурі до 615 °C. Другий механізм пов'язаний з саморозповсюджуючимся високотемпературним

синтезом (SHS), ініційованим приблизно при температурі 615 °С. Екзотермічна реакція вивільнює велику кількість енергії, що дозволяє створювати фазу FeAl_2 поряд з впорядкованим твердим розчином FeAl (B2).

Очікується, що кінцевим продуктом взаємодії буде твердий розчин алюмінію в залізі після додаткового процесу гомогенізації. Ця робота підтверджує, що температура обробки є важливим параметром для ізотермічного спікання.

Дослідження авторів [66] має на меті продовжити зусилля щодо розуміння ключових аспектів реактивного синтезу алюмінідів заліза із сумішей елементарних порошків. Порошкові суміші Fe та Al, як в ущільненому, так і в насипному стані, вивчали протягом циклу нагрівання в диференціальному скануючому калориметрі. Та виявили, що під час реакції синтезу алюмінідів заліза, існує початкове утворення FeAl_3 . Хоча, як показують інші дослідження [61], кінетика реакції на межі поділу між Fe і Al може призводити до утворення Fe_2Al_5 в якості основної фази замість FeAl_3 .

Таким чином, необхідно зазначити, що при реалізації технологічної схеми, до якої входить пресування і традиційне спікання (без подальшої додаткової обробки тиском) виникає ряд труднощів. Перш за все, слід враховувати, що при виготовленні порошкових виробів з суміші порошків Fe+Al шляхом спікання важко унеможливити вплив пористості на процеси структуроутворення. Крім технологічних дефектів, що утворюються при холодному пресуванні, в результаті реакційного синтезу відбувається додаткове розбухання матеріалу. З даних, що отримані в роботах [67, 68], випливає, що пори утворюються на різних стадіях (рис 1.7).

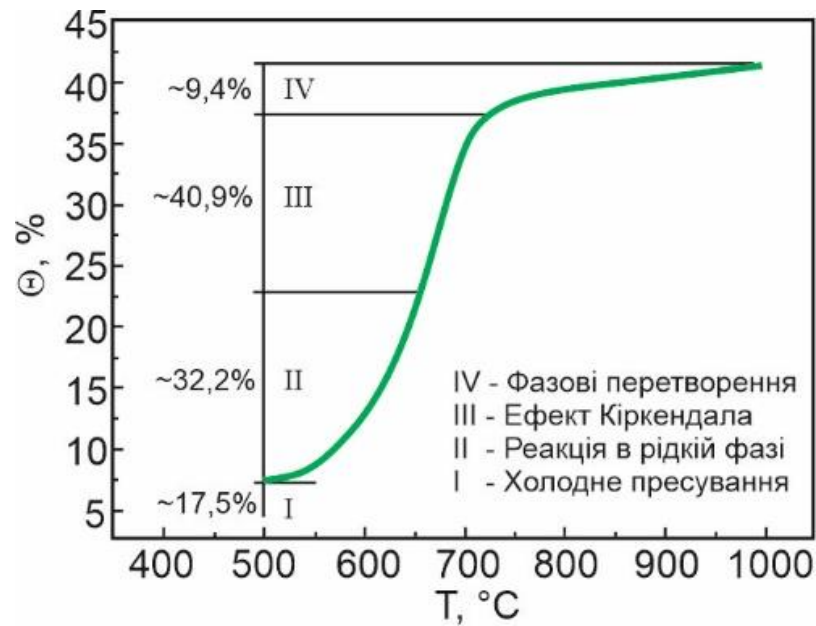


Рисунок 1.7 – Утворення пор в інтерметалідах FeAl, що отримані реакційним спіканням [68]

Так, міжчастинкові пори з'являються під час операції пресування. Пори утворюються також під час спікання нижче температури плавлення алюмінію через різні швидкості дифузії атомів заліза і алюмінію. Вважається, що утворення таких пор є проявом двох конкуруючих ефектів – Кіркендала (переселення атомних площин) та Френкеля (зростання пустот) [69, 70]. Розпушення спостерігається в області температур плавлення алюмінію і легкоплавких фаз, що утворилися через підвищену реакційну здатність рідкого алюмінію. Подальше зростання пор відбувається через фазове перетворення $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe} \rightarrow \text{FeAl}$. Важливо мати на увазі, що поділ на стадії по температурі умовно, оскільки кілька механізмів зростання пор можуть діяти одночасно. Крім того, при підвищених температурах одночасно з ефектом розбухання на зміну пористості впливають процеси ущільнення.

В роботі [67] показано дилатометричні дослідження зразків із суміші порошків Fe–40%Al (ат. %), рис. 1.8, які нагрівалися із швидкістю 0,5 °C/хв. Розбухання (розширення) зразка відбувається лінійно від кімнатної температури 540 °C (область А), що пояснюється природнім розширенням зразка Fe–40%Al, яке узгоджується з профілем розширення відлитого

матеріалу Fe–40%Al. В температурному діапазоні 540–655 °C відбувається інтенсивне розширення зразка (область В), а по досягненні температури нагрівання 655 °C, що досить близько до температури плавлення алюмінію, швидкість розширення суттєво уповільнюється (область С). В області D, яка починається при температурі біля 900 °C, відбувається природне розширення синтезованого матеріалу. При температурі близько 1200 °C крива лінійного розширення стрімко падає, що вказує на початок процесу інтенсивного спікання (область E).

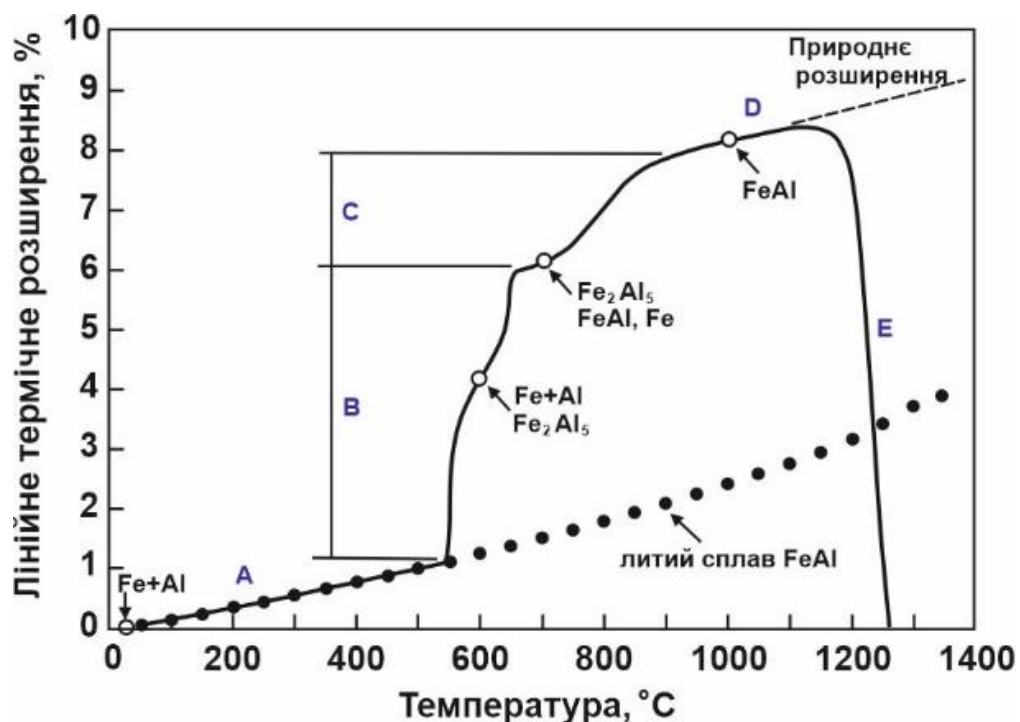


Рисунок 1.8 – Термічне розширення зразка із суміші порошків Fe–40%Al (ат. %) при нагріванні із швидкістю 0,5 °C/хв [67]

Зміни, що проходили при синтезі-спіканні зразків Fe–40%Al автори роботи [67] контролювали також визначенням густини та пористості (рис. 1.9). На початкових стадіях спікання до 1000 °C відносна густина зразку зменшується до 73,6%, а із подальшим збільшенням температури спікання до 1350 °C відносна густина зростає до 94,55%.

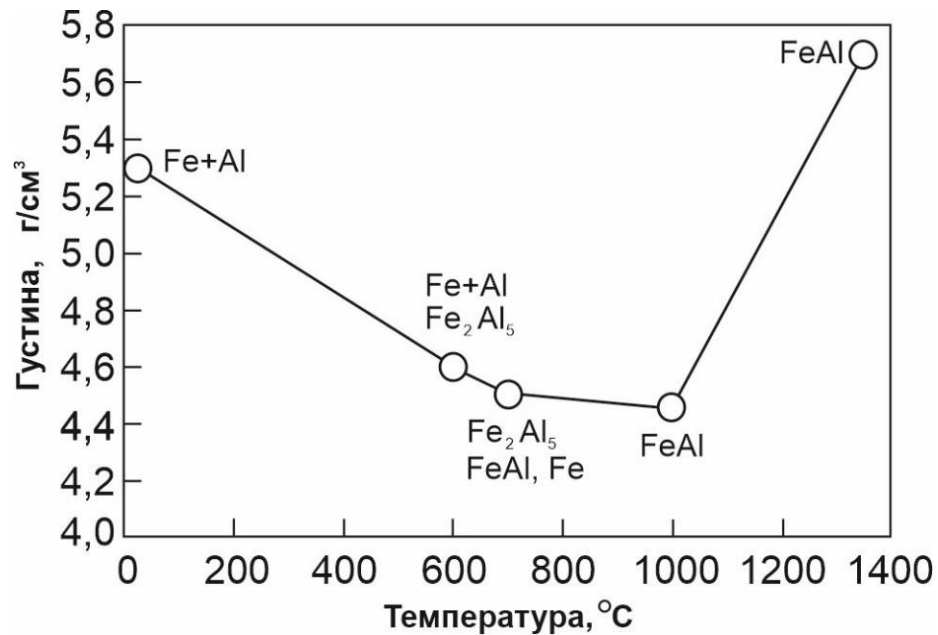


Рисунок 1.9 – Залежність густини зразків Fe–40%Al (ат.%) від температури нагрівання [67]

Однак, швидкість нагрівання та спікання впливає на механізм реакції утворення інтерметалідних фаз в системі Fe–Al та остаточну густину і пористість матеріалу [67, 71].

На відміну від дослідження [67] в роботах [62, 72] стверджується, що до збільшення остаточної густини алюмініду заліза призводить збільшення швидкості нагрівання. Цей ефект пояснювався ступенем утворення рідкої фази під час реакції горіння. Більш висока швидкість нагрівання зменшує кількість фаз, що утворилися при першій екзотермічній реакції, через низьку швидкість твердофазної дифузії. Це призводить до більшої кількості рідини під час реакції горіння (друга екзотермічна реакція), яка, як вважають, призводить до зменшення пористості через перегрупування частинок під час спікання [73, 74].

Щоб уникнути утворення великої пористості в інтерметаліді Fe₃Al від процесу розбухання внаслідок екзотермічної реакції алюмінію та заліза в роботі [75, 76] автори запропонували використовувати суміші порошоків Fe₂Al₅+Fe або FeAl₂+Fe. Спікання таких сумішей порошоків при швидкостях нагрівання 20–400 с/хв до температури 1350 °C дозволило отримати зразки з

відносною густиною 85% та 66 % для швидкостей нагрівання 400 °С та 20 °С, відповідно.

Таким чином, в літературі викладено протилежні твердження щодо впливу швидкості нагрівання та спікання на процес ущільнення інтерметаліду із суміші порошоків заліза та алюмінію. Також необхідно зазначити, що високу відносну густину алюмініду заліза при спіканні порошоків автори публікацій отримували при достатньо високих температурах, близьких до температури плавлення матеріалу. Зокрема, для алюмініду Fe–40%Al (ат.%) температура спікання становить 1350 °С, при температурі плавлення – 1405 °С.

1.3.3.2 Ущільнення порошкових алюмінідів заліза методом гарячого пресування

В порошковій металургії для композиційних матеріалів, які складно ущільнювалися звичайним спіканням, широке застосування знайшли методи консолідації, в яких суміщено операції нагрівання та ущільнення зовнішнім тиском – гаряче пресування (ГП), гаряче ізостатичне пресування (ГІП), електророзрядне спікання (іскроплазмове спікання – ІПС), тощо [77-79].

Реалізація методу гарячого пресування (ГП) дозволяє мінімізувати дефекти у вигляді остаточної пористості та мікротріщин, що виникли під час синтезу інтерметалідної фази із порошоків алюмінію та заліза і скоротити зростання зерен матеріалу в процесі синтезу, що сприятливо позначається на його механічних властивостях [80, 81].

Автори роботи [59] показали, що під час реакції згоряння в зразках при застосуванні зовнішнього тиску 70 МПа на гарячому пресі, можна отримати щільні (відносна густина до 99%) інтерметаліди Fe₃Al та FeAl з елементарних порошоків алюмінію та заліза. А після традиційного спікання інтерметалідів Fe₃Al та FeAl з використанням дрібнозернистого (3мкм) алюмінієвого порошку було досягнуто найвищу відносну щільність 75% та 69%

відповідно. Отримані сплави виявились частково впорядкованими, хімічно однорідними та демонстрували однорідну структуру з розміром зерен менше 10 мкм. Однак кінцеву температуру ущільнення інтерметалідів автори не вказують. При цьому, алюмінід заліза Fe_3Al показав значно вищу міцність на руйнування і дещо меншу пластичність, ніж крупнозернистий інтерметалід такого ж складу, що отримано литтям з подальшим куванням.

При проведенні гарячого ізостатичного пресування (ГІП) порошок, засипаний в контейнер, нагрівається до високої температури і витримується в цих умовах під підвищеним тиском. Комбінований вплив температури і тиску на порошкову суміш викликає її ущільнення [82-84].

В роботі [85], сплави на основі Fe_3Al з механічно-легованих нанокристалічних порошоків були синтезовані за допомогою надвисокого тиску (1 ГПа) методом гарячого ізостатичного пресування (ГІП). Дослідження свідчать, що ущільнення порошкових сумішей в щільні компакти, значною мірою залежить від температури ГІП.

Однак, застосування технології гарячого пресування не дозволяє вирішити проблему, пов'язану з підвищеною крихкістю алюмінідів заліза. Крім того, основним недоліком методу гарячого пресування, є суттєве зростання зерен компактованих матеріалів при спіканні нанорозмірних порошоків. Це, в свою чергу, позначається на міцнісних властивостях готових матеріалів. Окрім того, методи гарячого пресування та гарячого ізостатичного пресування важко автоматизувати, вони є енергозатратнішими порівняно із холодним пресуванням і звичайним спіканням, тому відзначаються підвищеною вартістю і складністю технологічного обладнання, що впливає на витрати всього процесу, знижуючи його ефективність. Отже, промислове застосування цих методів стикається з певними обмеженнями.

1.3.3.3 Використання механосинтезу та технології іскрового плазмового спікання для виготовлення виробів із алюмініду заліза

Одним з ефективних методів консолідації порошків і формування якісних матеріалів на основі інтерметалідів в останні десятиліття є спікання за рахунок пропускання електричного струму через зразок при одночасному механічному навантаженні.

Методи спікання з використанням електричного струму умовно можна розділити на три види: спікання за рахунок виділення джоулевого тепла в зразку, що спікається (в технічній літературі використовується термін - спікання «опором»), імпульсне спікання та електророзрядне (іскрове) спікання [86-89].

Основна відмінність процесів спікання опором і електроімпульсного спікання полягає в використанні в останньому випадку постійного струму в імпульсному режимі, що створює в зразку електричні розряди [90, 91]. Для отримання високоякісного компактного стану порошкового тіла застосування струму до зразка недостатньо. Тому в якості додаткових факторів, що сприяють процесу консолідації частинок в порошковій суміші, використовують механічний тиск і нагрівання.

В останні роки істотно зріс інтерес до вивчення властивостей матеріалів на основі інтерметалідів, що одержують шляхом поєднання процесів попередньої механічної активації порошкових сумішей і високотемпературного синтезу [57, 92, 93], а також механічної активації порошкових сумішей і їх подальшого іскрового плазмового спікання [78, 94, 95].

Під механічною активацією (МА) зазвичай розуміють обробку порошкоподібних шихт в енергонапружених апаратах, що супроводжується зміною енергії кристалічної решітки окремих компонентів. Це може бути пов'язано з утворенням дефектів (дислокацій, вакансій), розчинів впровадження різних компонентів шихти або нових поверхонь розділу. Якщо

збережена таким чином енергія витрачається на прояв хімічної взаємодії безпосередньо в апараті–активаторі, процес називають механосинтез, а якщо вона витрачається при перетвореннях поза апаратом-активатором, то мова йде про попередню механічну активацію [96 – 99].

Послідовність перетворень в механохімічному синтезі інтерметалідів системи Fe–Al за реакціями $Fe + Al = FeAl$, $FeAl + 2Fe = Fe_3Al$ та $2FeAl + 3Al = Fe_2Al_5$ у порошкових сумішах досліджена в роботі [100]. Результати експериментів показують, що процес передбачає формування атомних конфігурацій, які можуть стати ядрами стабільних або метастабільних проміжних фаз. Тривале подрібнення призводить до гомогенізації продукту синтезу та утворення твердого розчину. Повного впорядкування інтерметалідної фази, як правило, можна досягти за допомогою нагрівання.

Автори роботи [101] досліджували вплив часу механічного подрібнення порошкових сумішей заліза і алюмінію на властивості інтерметалідів, отриманих механосинтезом та іскровим плазмовим спіканням (ІПС). Результати експериментів показали, що залізо повністю реагує з алюмінієм протягом короткого часу ІПС, при цьому відносна щільність спечених зразків становить 99%. Встановлено, що час механосинтезу впливає на механічні властивості спечених зразків.

1.3.3.4 Застосування технологій обробки матеріалів тиском для ущільнення порошкових інтерметалідів

Особливе місце займають і методи, пов'язані з обробкою порошкових тіл тиском, що дозволяє істотно знизити температури консолідації та отримати практично безпористий стан виробів. Так в роботах [102 – 104] показано, що при температурі гарячого кування 1050 – 1100 °С можливе отримання щільних порошкових інтерметалідів Fe_3Al та $FeAl$. Автори також вказують, що властивості деформованого при низьких температурах алюмініду залежать від його ступені деформації, а саме, при низьких

ступенях деформації лише усувається пористість, а для отримання інтерметалідів з високими характеристиками міцності та пластичності необхідне застосування високих ступеней деформації.

Обмеженість інформації про застосування термомеханічних процесів, заснованих на динамічній обробці матеріалів, таких як кування і штампування, призводить до необхідності проведення комплексних досліджень в області розробки нових ефективних технологій отримання виробів із інтерметалідів системи Fe–Al.

1.4. Фізико-механічні властивості інтерметалідів системи Fe – Al

Знання фізичних властивостей інтерметалідних сполук вельми важливо, так як вони визначають характер взаємодії алюмінію з залізом, а отже, міцність, теплопровідність, електропровідність, корозійну стійкість сплаву на їх основі в цілому. Крім того, властивості сплаву залежать від складу, величини, форми і характеру розташування інтерметалідних сполук. Відомо, що впорядкований Fe₃Al типу DO₃ та FeAl типу B2, як і інші інтерметалідні сполуки, дуже крихкі при температурі навколишнього середовища. Крихкість цих сполук пояснюється їх складною кристалічною будовою та іншими факторами: домішки, обробка поверхні, швидкість охолодження, труднощі ковзання дислокацій та зародків, слабка границя зерен, обмежене поперечне ковзання та низька міцність на розтяг [10, 23]. Також зовнішнє водневомісне середовище, таке як водяна пара, атмосферне повітря та інші джерела водню, здатне викликати відчутні ефекти окрихчення інтерметаліду системи Fe–Al при розтягуючих навантаженнях. Так, якщо виключити джерела водню з навколишнього середовища, то можливе збільшення пластичності сплавів на основі інтерметаліду Fe₃Al до 10% [105]. Але, незважаючи на крихкість при низьких температурах, при високих температурах інтерметалідні з'єднання в якійсь мірі стають пластичними.

Сплави на основі інтерметалідів системи Fe–Al дуже цікаві своїми властивостями корозійної стійкості в різних середовищах. Найбільшої уваги заслуговують впорядковані інтерметалідні сплави на основі Fe₃Al, тому як відомо, що інтерметалідній фазі Fe₃Al притаманний високий опір до окислення та корозійної стійкості в порівнянні з іншими інтерметалідами системи залізо-алюміній [106].

Фізико-механічні властивості сплавів на основі Fe–Al при кімнатній температурі сильно залежать від вмісту Al, типу структури, відхилення від стехіометрії сплаву, концентрації дефектів та середовища випробування [107, 108]. Деякі фізичні властивості алюмінідів заліза показано в табл. 1.1.

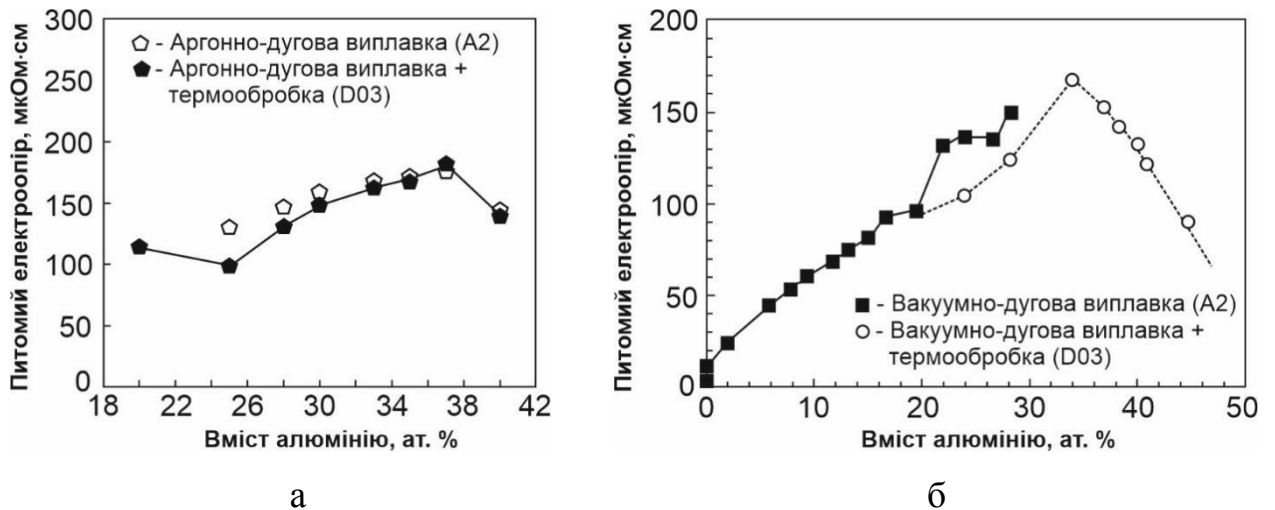
Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні властивості інтерметалідів системи Fe–Al

Фізичний параметр	FeAl	Fe ₃ Al
Електричний опір, Ом·м	130–140	110–130
Щільність, г/см ³	6,72	5,6
Модуль Юнга, ГПа	173	121
Температура плавлення, °C	1405	1531

Щільність. Алюміній легший за залізо, а атоми алюмінію – більші за атоми заліза. Ці два фактори сприяють дуже корисному ефекту зниженню щільності матеріалів на основі Fe–Al, оскільки щільність зменшується з 7,87 г/см³ для чистого заліза до 6,72 г/см³ та 5,59 г/см³ для Fe₃Al і Fe–Al, відповідно [109]. У той час як параметр ґратки неупорядкованого твердого розчину A2 (Fe, Al) збільшується приблизно лінійно із вмістом Al, початок впорядкування D0₃ або B2 призводить до значного зменшення параметра ґратки в порівнянні з неупорядкованою структурою типу A2 [110]. Коефіцієнти теплового розширення зростають із вмістом алюмінію, але вони чутливі до змін впорядкування та магнітного стану [111, 112].

Електричні властивості. Електричний опір твердого розчину A2 (Fe, Al) збільшується зі збільшенням кількості алюмінію при кімнатній

температурі і досягає різкого максимуму при 33–34 ат. % Al у структурі типу $D0_3$ інтерметаліду Fe_3Al , а при подальшому зростанні Al до 50 ат. % знову зменшується [113]. Приведена аномалія в механізмі електричного опору виникає незалежно від термічної обробки та впорядкованого стану [113], що підтверджено також роботами [113, 114], (рис. 1.10).



а – [113], б– [114]

Рисунок 1.10 – Залежність питомого електричного опору при кімнатній температурі від вмісту алюмінію для литих сплавів на основі Fe-Al з впорядкованою ($D0_3$) та невпорядкованою (A2) структурами

Межа текучості, міцності та пластичність алюмініду заліза при кімнатній температурі. Межа текучості сплавів на основі Fe-Al лінійно зростає із збільшенням вмісту Al в однофазній α - (Fe, Al) (0-11 ат.% Al) та двофазній α - (Fe, Al) + Fe_3Al (11- 25 ат.% Al) області аж до стехіометричного складу Fe_3Al (25 ат.%) [8, 12, 115]. Потім межа текучості різко падає в однофазній впорядкованій області Fe_3Al типу $D0_3$, що продемонстровано авторами роботи [12] та приведено в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Характеристики міцності та пластичності при випробуваннях на розтяг інтерметалідів Fe_3Al та $FeAl$, які отримано різними методами [12]

Склад матеріалу, ат.%	Впорядкованість інтерметаліду	Пластична деформація, %	Межа плинності, МПа	Межа міцності, МПа	Спосіб отримання
Fe-36,5Al	FeAl (B2)	2,2	360	412	Дуговий переплав + гаряче прокатування
Fe-28Al	Fe_3Al (B2)	4,1	387	559	
Fe-28Al	Fe_3Al (D0 ₃)	3,7	279	514	
Fe-28Al	Fe_3Al (A2)	1,2	–	840	Гаряче пресування
Fe-28Al	Fe_3Al (B2)	2	–	805	
Fe-28Al	Fe_3Al (D0 ₃)	1,2	–	750	

Як видно з табл. 1.2 інтерметалід Fe_3Al , який виготовили технологіями порошкової металургії перевершує за своїми властивостями міцності аналогічний за складом алюмінід після дугової виплавки та гарячого прокатування. Однак, виплавлений та деформований інтерметалід має розмір зерен близько 110 мкм, а отриманий гарячим пресуванням з елементарних порошоків заліза та алюмінію – 10 мкм. Також, при гарячому пресуванні алюмінідів заліза у графітовій прессформі в структурі ущільненого матеріалу з'являється карбідна фаза $AlFe_3C_{0,5}$, що може сприяти зміцненню та зниженню пластичності [59]. Також необхідно зазначити, що для гарячепресованого інтерметаліду за твердженням авторів роботи [59] притаманний переважно транскристалітний тип руйнування.

Для непластичних матеріалів, до класу яких відносять і інтерметаліди, широко використовуються випробування на вигин. При випробуваннях за даною схемою визначають характеристики міцності та тріщиностійкості (при

введенні дефектної тріщини) матеріалу. Багато дослідників також застосовують приведені схеми на вигин для атестації алюмінідів заліза. В табл. 1.3 приведено порівняння міцності на вигині та тріщиностійкості алюмінідів заліза, які отримані за різними методами порошкової металургії [20, 116, 104], а також ливарними методами [117, 118].

Таблиця 1.3 – Характеристики міцності на вигин та тріщиностійкість інтерметаліду Fe_3Al , отриманого різними методами

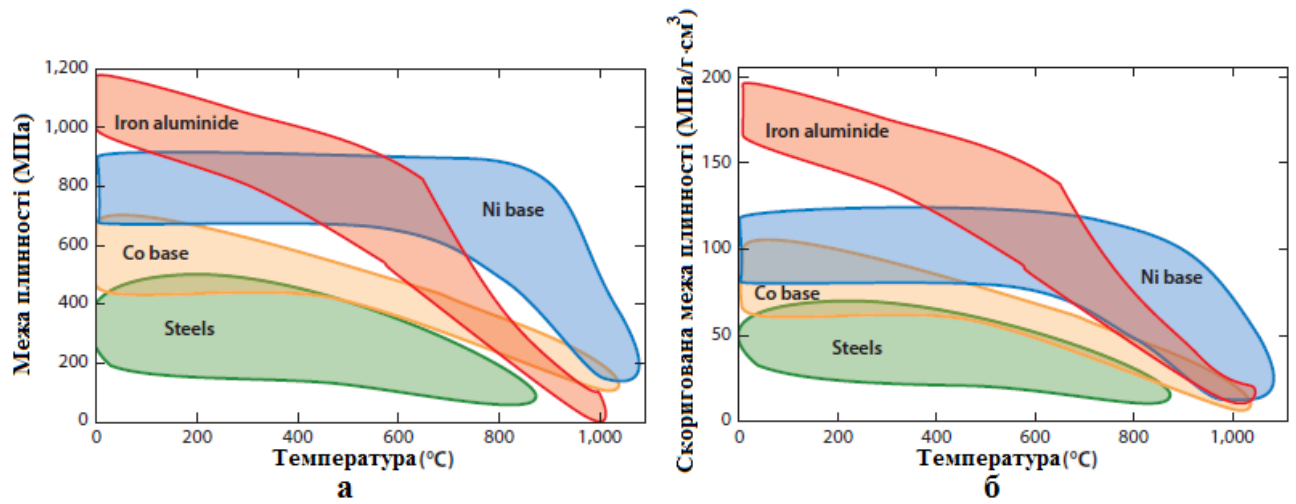
Сплав	Метод отримання	Температура отримання, °C	Міцність на вигин, МПа	Тріщиностійкість $MPa \cdot m^{1/2}$	Джерело
Fe-16Al	Гаряче пресування	1100	780	15,9	[20]
Fe-18Al	ІПС (SPS)	1100	1074	–	[116]
Fe-16Al	Вільне кування	1000	1218	–	[104]
Fe-16Al	Дугова плавка	>1530	518	–	[117]
Fe-16Al	Відливка	>1530	896	39	[118]

При випробуваннях на вигин алюмініди заліза, які отримані порошковими методами також демонструють вищі показники міцності порівняно з виготовленням інтерметалідів виплавою. Звертають на себе увагу високі характеристики інтерметаліду Fe-16Al (табл. 1.3), який автори роботи [118] визначають як монолітний вилівок, без згадування про наступну деформаційну обробку, яку, як правило, завжди проводять для виливок із таких матеріалів.

Ущільнення порошкових тіл з використанням високого тиску, тобто застосування високих ступенів деформації, дозволяє отримувати алюмініди заліза, що відзначаються суттєво вищими характеристиками міцності порівняно з литими методами та гарячим пресуванням. Так в роботі [104]

після кування із ступенем деформації 80,7 % алюмініду заліза Fe_3Al , синтезованого із суміші порошоків $Fe+28 \text{ ат.}\%Al$, вдалося досягти міцності на вигин 1218 МПа (табл. 1.3). За твердженням авторів, характерною особливістю кованого інтерметаліду Fe_3Al виявилась не типова, як для крихких матеріалів, схема руйнування, а саме, магістральна тріщина розповсюджувалася не перпендикулярно до зразку.

Межа плинності та міцність алюмініду заліза при підвищених температурах. Інтерметаліди на основі системи Fe-Al відзначаються високою межею плинності по відношенню до сталей і навіть до сплавів на основі Co і Ni (рис. 1.11) [10]. Зокрема, якщо врахувати скориговану по густині питому міцність (рис. 1.11 б), то алюмініди заліза потенційно можуть замінити ці значно дорожчі матеріали, принаймні при температурах до 800°C. Детальніший аналіз температурної залежності межі плинності сплавів на основі алюмініду заліза показує, що існують три різних діапазони (рис.1.12). Для температур до 400°C межа плинності сильно залежить від теплових вакансій, тобто обробка матеріалу відіграє вирішальну роль. Сплави Fe-Al містять порівняно велику кількість термічних вакансій, які при більш низьких температурах сильно впливають на рухливість дислокацій. Залежно від концентрації вакансій межа плинності може змінюватися в два-п'ять разів для даного складу [119, 120]. Тому для порівняння межі плинності різних сплавів Fe-Al зазвичай проводять термообробку при 400 °C протягом 168 год, оскільки при цій температурі можна отримати мінімальну концентрацію термічних вакансій [121, 122]. Однак для сплавів Fe-Al, призначених для експлуатації при температурі навколишнього середовища 400 °C, зміцнення загартованими (тобто термічними) вакансіями є життєздатним методом, і напруження в них можна регулювати, контролюючи швидкість охолодження.



а – межа плинності, б – скоригована за густиною питома межа плинності

Рисунок 1.11 – Межа плинності сплавів на основі алюмініду заліза по відношенню до сталей і сплавів на основі Co та Ni при $\epsilon=10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [10]

Приблизно між 400 °C і 600 °C алюмінієві сплави на основі заліза показують збільшення межі плинності (рис. 1.12). Це незвичайне збільшення спостерігається з підвищенням температури, яка для багатьох інтерметалідних фаз називається аномальна межа плинності (YSA). Переконаливо доведено, що аномальна межа плинності в системі Fe-Al не пов'язана з перетворенням D03 \leftrightarrow B2 [123]. Основні механізми вакансій не були повністю прояснені, хоча вони також відіграють важливу роль [124, 125]. В умовах низьких технологічних деформацій в процесі експлуатації при високих температурах часто спостерігаються деформації матеріалу, тобто відбувається його повзучість і YSA не проявляє зміцнюючого ефекту, тоді як при високих деформаціях, наприклад, при гарячому штампуванні в цьому температурному діапазоні, може спостерігатися надмірно висока міцність.

Область, заштрихована червоним кольором (рис. 1.12), вказує на температурний діапазон, в якому межа плинності залежить від теплових вакансій, а червона стрілка вказує, як межа плинності змінюється з концентрацією вакансій. Область, заштрихована синім кольором, показує діапазон температур, в якому межа плинності залежить від аномальної межі

плинності (YSA), а синя стрілка вказує на залежність YSA від швидкості деформації.

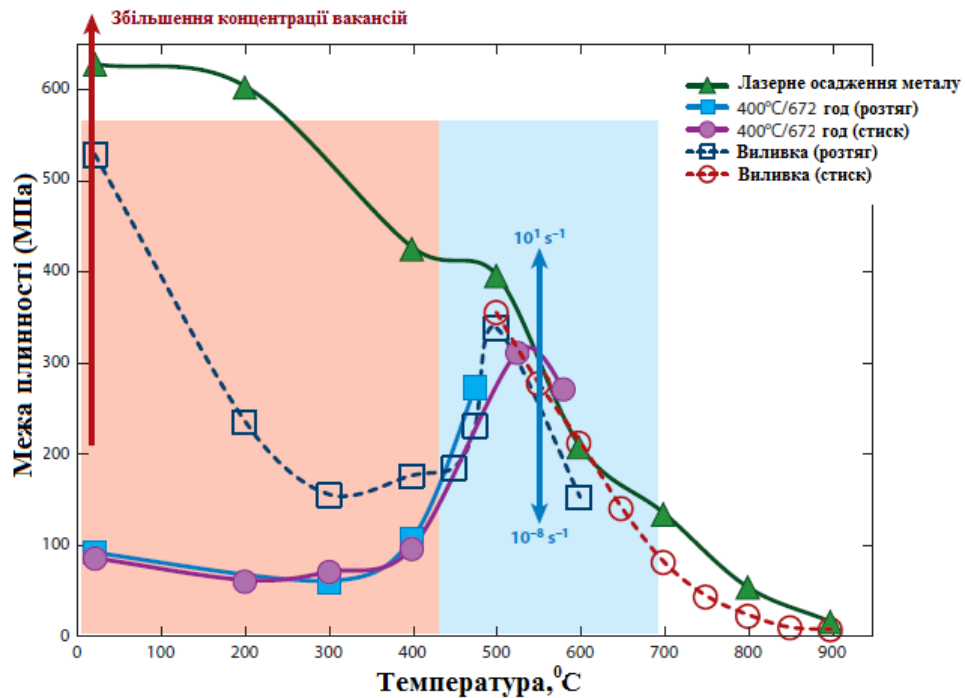
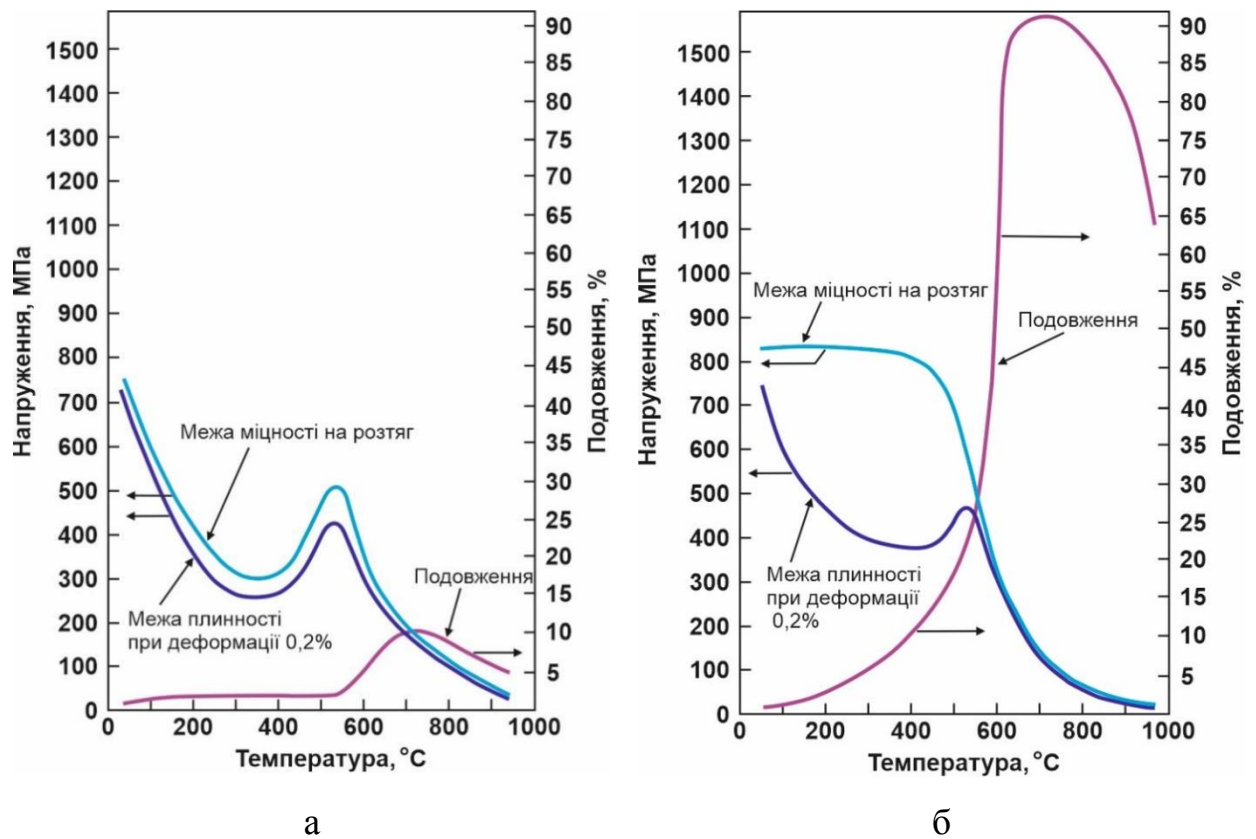


Рисунок 1.12 – межа плинності $\sigma_{0,2}$ при розтязі або стисненні Fe–26–28% Al після швидкого охолодження [лазерне осадження металу (LMD)], після помірною охолодження (у вигляді вилівки) і в добре відпаленому стані (400°C/672 год). Швидкість деформації становить $1 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ [10]

Аномальну межу плинності в області температури 500°C можна спостерігати і для інтерметаліду Fe_3Al , який отримано розпиленням сферичного порошку за схемою RSR – швидка швидкість затвердіння порошку з подальшим ущільненням гарячим ізостатичним пресуванням та екструзією [126]. Застосування екструзії дозволяє отримати направлену деформаційну стрижневу структуру та підвищити межу міцності при низьких температурах експлуатації і суттєво підвищити пластичність інтерметаліду, особливо при високих температурах (рис 1.13).



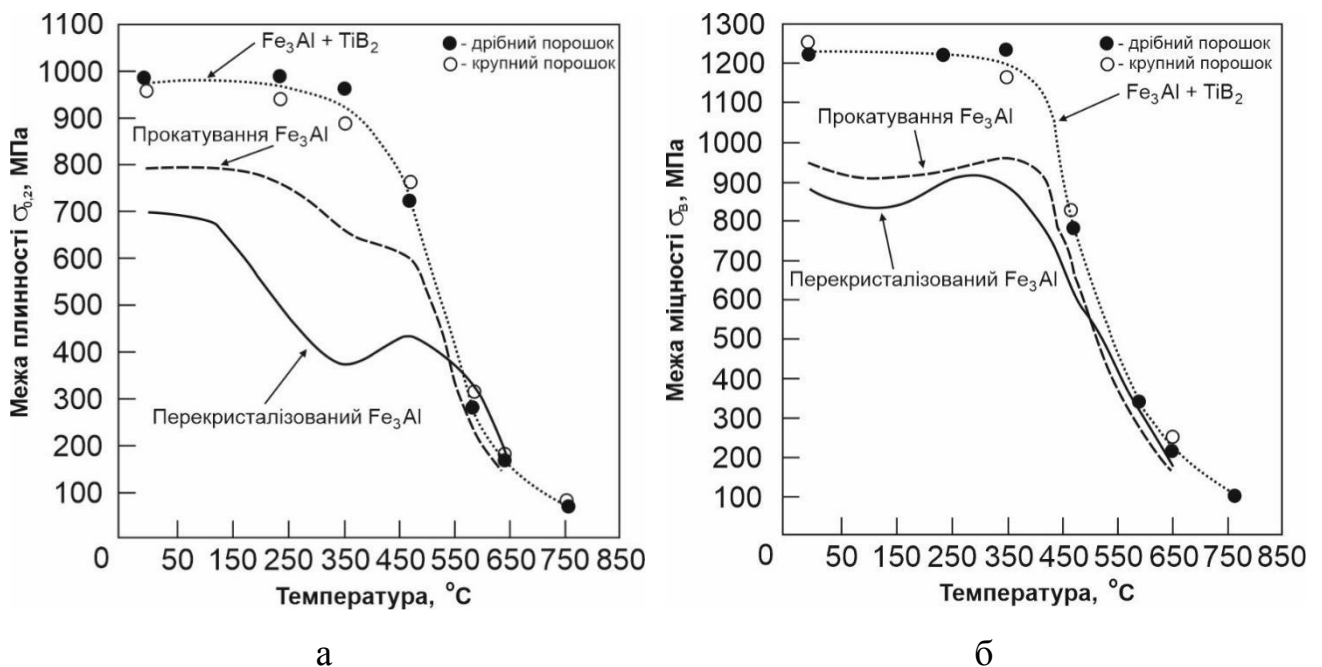
а– гаряче ізостатичне пресування при 1100 °С, б – екструзія

(співвідношення 4:1) при 930 °С

Рисунок 1.13 – Високотемпературні випробування на розтяг порошкового інтерметаліду Fe₃Al [126]

Автори роботи [12] вказують, що додавання до алюмініду заліза (вміст алюмінію 25 ат. %) дрібних частинок TiB₂ (вміст до 15 мас.%) призводить до зміцнення матеріалу (рис. 1.14). Експериментальні матеріали автори отримували прокатуванням розпиленого з розплаву порошку. Дисперсні частинки TiB₂ після прокатування приймали форму стрижня з розмірами близько 0,4 × 2 мкм і рівномірно розподілені по всьому матеріалу. Зерна інтерметаліду також мали подовжену форму розміром біля 50 мкм, а після рекристалізаційного відпалу розмір зерна зберігався в границях 40–60 мкм навіть при температурах до 1000 °С, що вказує на ефективність введення дисперсних частинок TiB₂, що уповільнили також і зростання зерен в цих сплавах. Автори також показали, що ступінь рекристалізації суттєво впливає на пластичність: а саме, частково рекристалізований зразок показав

пластичність до 11% на відміну від повністю рекристалізованої структури, де пластичність склала 3%. Рекристалізація призвела також до зміни схеми руйнування з переважно транскристалітної на міжкристалітне. А максимальний позитивний ефект відзначався при додаванні 2 мас. % TiB_2 , при перевищенні цієї концентрації тугоплавких частинок відзначалося падіння пластичності композиту при нормальних умовах (при кімнатній температурі). Також автори показали, що структура інтерметаліду з дрібними зернами забезпечувала найкраще поєднання механічних властивостей матеріалу.



а – межа плинності, б – межа міцності (б)

Рисунок 1.14 – Механічні властивості при випробуваннях на розтяг інтерметалідних матеріалів Fe_3Al та $Fe_3Al+TiB_2$, які отримано прокатуванням розпиленого сферичного порошку [12]

1.5 Сучасне і потенційне застосування алюмінідів заліза

Як було зазначено, в останні роки все більш пильний інтерес з боку дослідників і промисловців звертається до інтерметалідних сплавів системи

Fe–Al завдяки унікальному поєднанню їх фізичних, хімічних і механічних властивостей, таких як низька щільність, висока корозійна стійкість, жаростійкість і жароміцність [6 – 10]. Такий комплекс властивостей зумовлює можливість використання алюмінідів заліза в якості функціональних і конструкційних матеріалів для роботи при підвищених температурах і в агресивних середовищах. Поряд з унікальними фізико-механічними властивостями, ці матеріали відрізняються відносно низькою вартістю і меншою у порівнянні зі сталями питомою вагою, що дозволяє ефективно застосовувати їх в автомобілебудуванні для заміни нержавіючої сталі в системі вихлопу автомобілів, як клапанів і клапанних сідел автомобільних двигунів, для дисків регенераторів автомобільних газотурбінних систем і ін. Інтерметаліди на основі Fe–Al використовують і для виготовлення роликів, які транспортують гарячекатану сталь, а також в якості фільтрів для систем газифікації вугілля, так як вони виявилися більш стійкими, ніж фільтри з нержавіючої сталі, і не взаємодіють з сірковмістними сполуками [127]. Основні галузі використання алюмінідів наведені в таблиці 1.4 [128 – 131].

Зокрема, у роботі [132] представлено можливе застосування найсучасніших сплавів на основі інтерметалічних фаз FeAl як матеріалу для виготовлення термостійких компонентів турбіни (рис.1.15) в автомобільному турбокомпресорі.

Сплав інтерметалідної матриці FeAl випробуваний на термостійкість у газовому середовищі, що містить 9% O₂ + 0,2% HCl + 0,08% SO₂ + N₂ при температурах 900°C, 1000 °C і 1100 °C демонструє дуже хороший опір корозії. Було доведено, що сплав матриці FeAl відповідає вимогам до термостійких матеріалів, які використовуються в корозійних середовищах. Ступінь деградації після випробувань настільки низький, що можна сказати, що сплав потенційно може бути використаним як матеріал для виготовлення компонентів турбокомпресора.

Компоненти були виготовлені із сплаву на основі інтерметалідної фази Fe40Al5CrTiV та випробовувались на відстані 20000 км у турбокомпресорному автомобільному дизелі.

Таблиця 1.4 – Галузі використання інтерметалідних сплавів на основі алюмінідів заліза

Галузь застосування	Види приладів
Диски регенераторів	Диски регенераторів автомобільних газотурбінних систем
Нагрівальні елементи	Тостери, печі, сушильні печі, запальнички для сигарет, сушарки
Фільтри пального газу	Фільтри пального газу для газифікації вугілля
Автомобілебудування	Впускні і випускні клапани в двигуні внутрішнього згорання, каталітичні нейтралізатори вихлопних газів, підвісні опори, паливні форсунки. Системи допалювання вихлопних газів автомобілів (заміна нержавіючої сталі 409 при виготовленні елементів вихлопної системи)
Інструментальне оснащення	Штампи для надпластичного формування сплавів на основі титану
Інше	Компоненти, що вимагають високої температури сульфидування і опору окисленню. Структурні компоненти для переробки пестицидів, які містять сірку. Різні деталі обладнання харчової промисловості (які не містять небезпечних речовин – Ni та Cr)

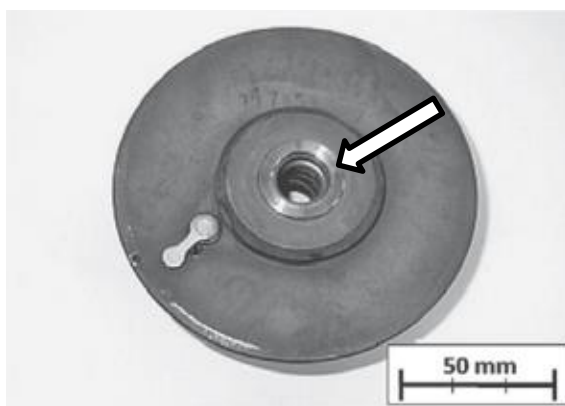


Рисунок 1.15 – Кришка турбіни. Стрілка вказує на деталь, виконану зі сплаву на основі матриці інтерметалідної фази FeAl

Автори патенту [133] пропонують спосіб виготовлення компонента паливної форсунки (сопло інжектора, рис. 1.16), що включає гарячу екструзію алюмініду заліза та обробку екструдованого матеріалу або пресування порошків алюмінію та заліза у спеціальних формах і спіканні форми до щільності щонайменше 90% теоретичної щільності. Наприклад, алюмінід заліза може бути спеченим нанокристалічним порошком алюмініду заліза. При бажанні, компонент паливного інжектора може бути утворений шляхом формування порошку алюмініда заліза в деталі і спікання деталі до щільності щонайменше 90% теоретичної щільності.

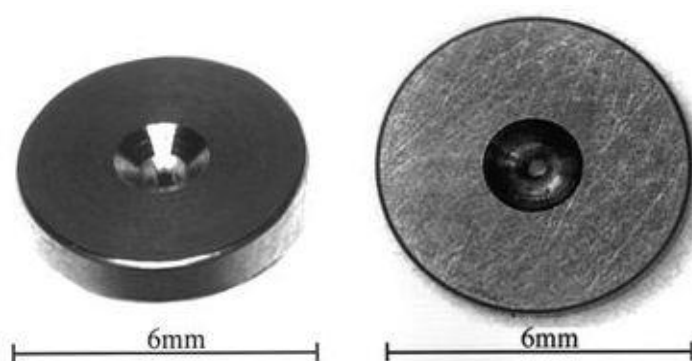


Рисунок 1.16 – Сопло інжектора, виготовлене зі сталі 440С (зліва) і форсунка з FeAl (справа)

В рамках проекту «Pro FeAl» [134], що фінансується Міністерством економіки Німеччини (Bundesministerium für Wirtschaft, BMWi;

грант № 0324317С, консорціум семи промислових підприємств і дослідницьких центрів оцінює можливості економічної і ефективної обробки різних деталей турбін зі сплавів на основі Fe – Al. В рамках проекту досліджується виробництво деталей шляхом лиття в піщані форми для застосування при температурі до 300 °С, а також шляхом кування і адитивного виробництва для використання при більш високих температурах, (рис. 1.17).



Рисунок 1.17 – Парові турбінні лопатки на основі інтерметаліду Fe₃Al

Авторам роботи [135] оцінено можливість кування двох високоміцних сплавів на основі Fe₃Al. За результатами досліджень, один сплав був використаний для кування лопаток парової турбіни, (рис. 1.18). Леза довжиною близько 600 мм були успішно виготовлені за стандартною технологією (вакуумна індукційна плавка), яка також використовувалася для кованих сталей з вмістом 9–12 % Cr. Ковані лопаті парової турбіни демонстрували відмінну заповненність, відсутність пор та гладкість поверхні.



Рисунок 1.18 – Лопатка парової турбіни на основі інтерметаліду Fe₃Al після обробки

1.6 Постановка завдань досліджень

Останні 20 років до сплавів на основі інтерметалідів системи Fe–Al спостерігається підвищена увага в зв'язку із висуванням жорсткіших вимог до функціональних властивостей і вартості виробів, що працюють в екстремальних умовах. Зокрема, вирішується задача заміни критичних сировинних матеріалів (Cr, Ni, Mo, V), що входять в значних кількостях до складу сталей та суперсплавів, які широко використовуються в багатьох галузях народного господарства: машинобудівній, енергетичній та хімічній промисловості.

Саме алюмінід заліза характеризуються високою корозійною стійкістю, жаростійкістю, жароміцністю та низькою вартістю, а висока межа плинності в порівнянні зі сталями та сплавами на основі нікелю і кобальту дозволяє застосовувати їх при високих температурах.

Основним технологічним напрямком в світі є ливарні технології з наступною деформаційною обробкою. Оскільки алюмініди заліза складно деформуються, проводиться багато робіт з оптимізації режимів деформації та пошук принципово нових технологічних рішень.

Альтернативу ливарним технологіям склали порошкові методи отримання алюмінідів заліза. Найбільш вивчені на даний час інтерметаліди з порошків розпилених з розплаву. Але недоліком при виробництві матеріалів такими способами є їх неуніверсальність і трудомісткість, що пов'язана з необхідністю спочатку отримувати матеріал Fe-Al в литому стані, а потім проводити диспергування (розпилення) і консолідацію. Диспергування проводиться на рівні гранул, ущільнення яких спіканням неможливе, а деформаційна обробка таких гранул в компактний матеріал проводиться за декілька стадій. Окрім того, даним методом досить складно, а під час не можливо отримати композиційні матеріали з високим вмістом тугоплавких зміцнюючих частинок.

Останнім часом найбільшу зацікавленість вчених викликають методи, основанийі на отриманні алюмінідів із елементарних порошоків заліза і алюмінію шляхом синтезу інтерметаліду та подальшого його компактування. Але глибокий аналіз різних порошкових технологій та науково обґрунтований підхід до оптимізації технологічних параметрів на кожному етапі отримання кінцевого продукту поки відсутній. Переваги порошкової технології у випадку отримання виробів з алюмініду заліза пов'язані не тільки зі спрощенням обробки виробів складної форми з відносно крихкого напівфабрикату, але й через унікальні можливості отримання за допомогою порошкових методів композитів, які зміцнені дисперсними частинками. Саме така структура розглядається як найперспективніша для підвищення високотемпературних властивостей.

Отже, метою роботи є дослідження впливу технологічних факторів на особливості фазоутворення, структуроутворення та фізико-механічні властивості інтерметалідів алюмініду заліза, отриманих з використанням методів порошкової металургії; оптимізування технологічних параметрів та створення матеріалів з високими механічними та службовими характеристиками. Для досягнення мети в роботі необхідно було виконати наступні задачі:

1. Дослідити вплив температури та часу витримки при термічному синтезі на процеси утворення Fe-Al фаз;
2. Розробити технологічні режими спікання зразків алюмініду заліза з порошкових сумішей Fe+Al, які поєднують високу міцність та задовільну пластичність;
3. Встановити оптимальні режими імпульсного гарячого пресування та наступного відпалу;
4. Проаналізувати вплив умов нагрівання та температури штампування на структуроутворення та властивості алюмініду заліза;
5. Дослідити високотемпературні властивості алюмінідів заліза, що отримані за різними технологіями;

6. Відпрацювати технологію отримання порошкового композиту Fe–15%Al–TiB₂ та провести дослідно-промислому апробацію технології в умовах промислового підприємства.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ, ТЕХНОЛОГІЇ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні порошки

Для синтезу алюмініду заліза використовували порошки заліза та алюмінію.

Порошок заліза марки ПЖРВ-3.200.28 виготовлено на Державному підприємстві «Завод порошкової металургії» (м. Бровари, Україна) методом розпилення сталі водою високого тиску за ГОСТ 9849-86 та відповідає гранулометричному і хімічному складу, що наведені в табл. 2.1, табл. 2.2.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад порошків заліза (ГОСТ 9849-86) та алюмінію (ГОСТ 6058-73)

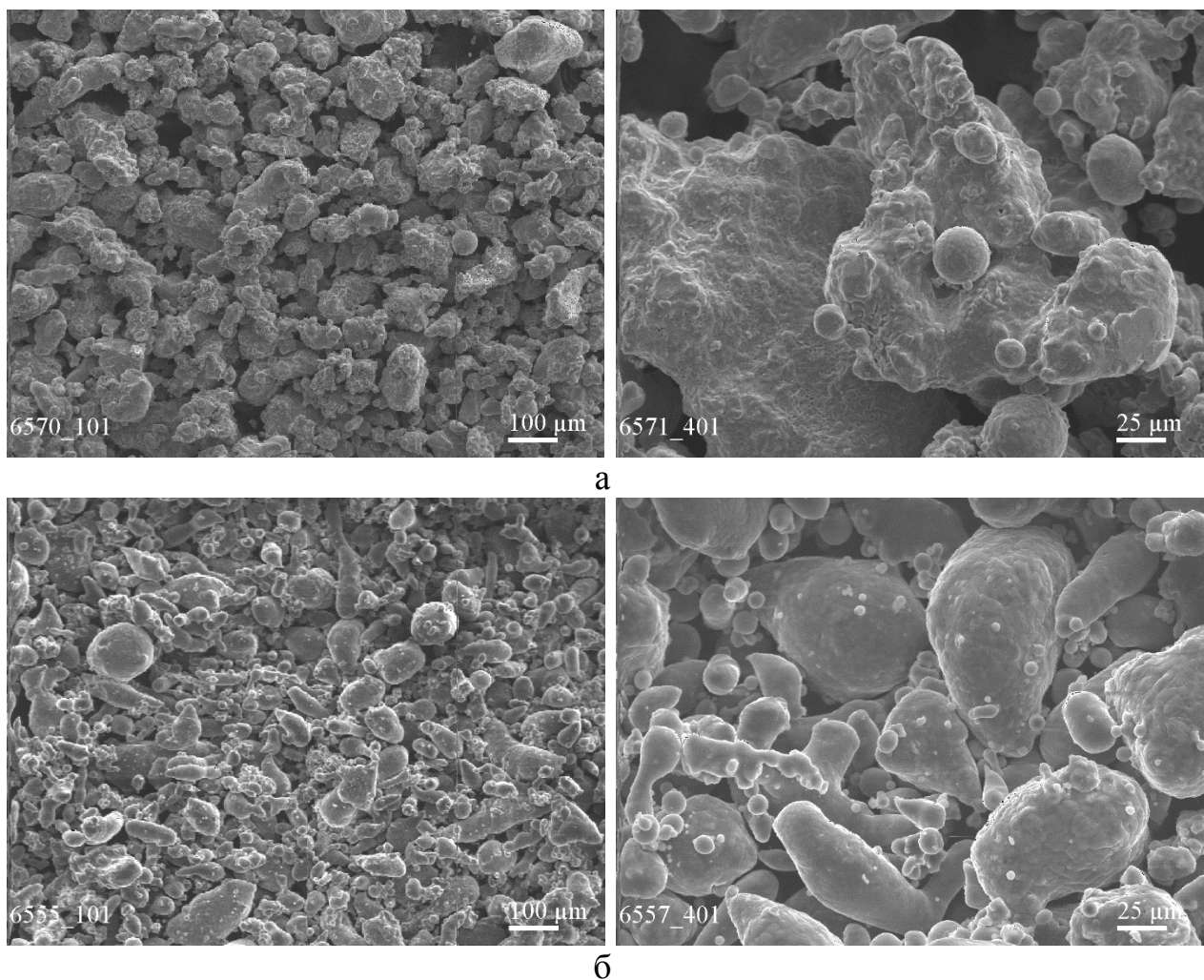
Порошок, марка	Масова частка, %							
	Fe	C	O ₂	Si	Mn	S	P	Cu
ПЖР-3	Основа	0,05	0,5	0,08	0,2	0,02	0,02	
ПА-4	0,35		0,2	0,4				0,02

Таблиця 2.2 – Гранулометричний склад порошків заліза (ГОСТ 9849-86) та алюмінію (ГОСТ 6058-73)

Порошок, марка	Вихід фракції, %, при розмірі частинок, мкм			
	від 250 до 200	від 200 до 160	від 160 до 45	менше 45
ПЖРВ-3.200	0-1,5	0-15	решта	10-15
ПА-4		15	решта	

Порошок алюмінію марки ПА-4 виготовлено на ОАО «Богославський алюмінієвий завод» (м. Краснотурьїнськ, Росія) пульверизацією розплавленого первинного алюмінію за ГОСТ 6058-73 та відповідає гранулометричному і хімічному складу, що наведені в табл. 2.1, табл. 2.2.

Морфологію частинок порошку заліза та алюмінію показано на рис.2.1.



а – залізо ПЖРВ-3.200.28, б – алюміній ПА-4

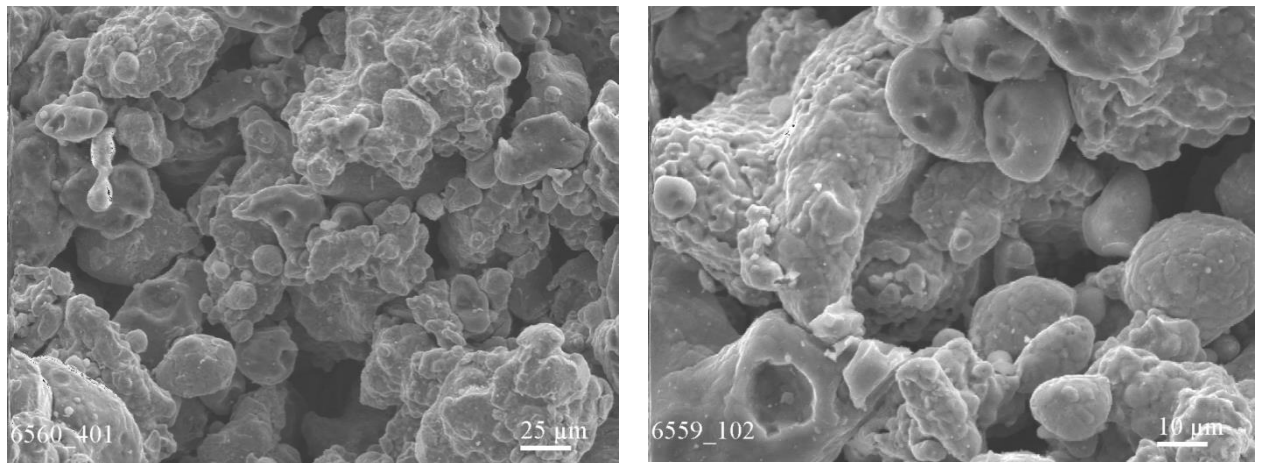
Рисунок 2.1 – Вихідні порошки заліза та алюмінію

2.2 Приготування сумішей порошків

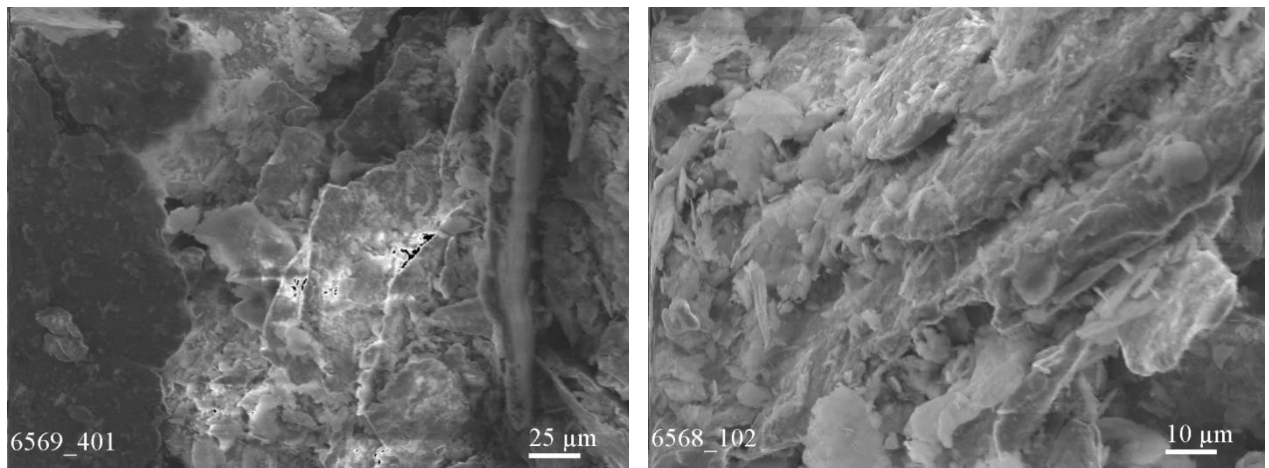
Для отримання інтерметаліду з різними типами структур було запроваджено декілька методів отримання сумішей порошків заліза та алюмінію.

Перший метод отримання суміші порошків – змішування порошків заліза та алюмінію в барабанному змішувачі за схемою «п'яна бочка» з присутністю сталених тіл різноманітної форми для покращення процесу перемішування двох порошків. Змішування проводилося протягом 1 або 3

годин в середовищі спирту або без середовища. За даною схемою готувалися суміші порошків наступних складів – Fe+14 мас.% Al, Fe+16 мас.% Al.



а



б

а – приготування у баночному змішувачі, б – механоактивація інтенсивним розмелом в планетарному млині

Рисунок 2.2 – Суміш порошків Fe+Al

Другий метод – розмел-змішування порошків заліза та алюмінію в планетарному млині дискретної дії АИР-0,015М в сталевих барабанах з твердосплавними (ВК6) кульками діаметром 4 мм в середовищі ацетону протягом 20 хв. При співвідношенні маси розмельних тіл до маси порошку – 6:1. Швидкість обертання водила та барабанів складала 735 та 1840 об/хв відповідно, а прискорення центробіжного поля – 45g. За даною схемою отримали суміші порошків наступного складу – Fe+15 мас.%Al,

Fe+25мас.%Al. Намел від розмельних тіл та стінок барабану для суміші Fe–15 мас.% Al склав 0,35%, а для суміші Fe–25 мас.% Al – 1,05%.

Вибір складу алюмініду заліза обумовлений тим, що нижня і верхня межа існування інтерметаліду Fe_3Al при нормальних умовах відповідає складу Fe–13,8 мас.% Al (Fe–25 ат.% Al) та Fe–25 мас.% Al (Fe–40 ат.% Al), відповідно. А за даними сертифікатів виробника та проведеного лабораторного аналізу в порошках присутній кисень, і у випадку застосування високоенергетичного розмелу кількість кисню в суміші порошоків збільшується, табл. 3, що і було враховано при приготуванні суміші порошоків, склад яких повинен відповідати граничному складу інтерметаліду Fe_3Al .

Таблиця 2.3 — Хімічний аналіз порошоків заліза, алюмінію та їх сумішей

Порошок або суміш	Метод приготування суміші	Кисень, мас.%	Вуглець, мас.%
Fe – ПЖРВ-3.200.58	Вихідний порошок	0,2	0,1
Al – ПА-4	Вихідний порошок	0,5	0
Fe–14%Al	Барабанний змішувач 1 год	0,7	0,06
Fe–16%Al	Барабанний змішувач 1 год	0,5	0,04
Fe–15%Al	Розмел в планетарному млині 20 хв.	1,1	0,18
Fe–25%Al	Розмел в планетарному млині 20 хв.	3,8	0,11

2.3 Підготовка порошкових сумішей заліза з алюмінієм до нагрівання, вивчення синтезу алюмінідів та їх ущільнення при нагріванні

Суміші порошоків Fe+Al, які отримували змішуванням в барабані та розмелюванням в планетарному млині, пресували при нормальних умовах на гідравлічному пресі П-50 в заготовки діаметром 25 та 40 мм і висотою 10–16 мм з питомим зусиллям 150 МПа та 500 МПа.

Отримані заготовки у формі дисків нагрівались у вакуумі або аргоні і під їх час нагрівання починався та проходив синтез алюмінідів заліза. Для розробки оптимальних технологічних режимів отримання якісних виробів із інтерметаліду складу Fe₃Al або композиту на його основі, вивчали вплив деяких факторів на синтез інтерметалідних фаз в зразках Fe+Al в процесі нагрівання. Нагрівання та спікання зразків суміші порошоків проводили в діапазоні температур 500–1500 °С. Синтез інтерметалідів відбувається при температурах 500–1000 °С в залежності від швидкості нагрівання порошкової суміші Fe+Al [67, 71]. Тобто першими двома факторами, що впливають на процес синтезу і які досліджували – це температура та швидкість нагрівання. Швидкість нагрівання порошкових зразків змінювалася в діапазоні 10–200 °С/хв. Третій фактор, вплив якого вивчали – це ізотермічний та неізотермічний тип нагрівання, тобто використовувалися різні ізотермічні витримки при кінцевій температурі спікання в діапазоні 30–180 хв. Також проводили невелике дослідження впливу вихідної пористості на процес синтезу, тобто вплив тиску холодного пресування порошоків Fe+Al. Останній фактор, що розглядався – це вплив інтенсивного розмелу або механоактивації суміші порошоків Fe+Al на синтез інтерметалідних фаз.

2.3.1. Синтез алюмінідів заліза при нагріванні із швидкістю 10 °C/хв.

Нагрівання порошкових зразків у вакуумній печі проводилося із швидкістю 10 °C/хв та з використанням ізотермічної витримки. Схема нагрівання з вказаною швидкістю використовувалася для технологій консолідації порошкових зразків спіканням та імпульсним гарячим пресуванням. Температури, при яких може розпочинатися процес синтезу та утворення фаз визначали за аналізом результатів наукових праць [61, 67, 71], присвячених синтезу інтерметалідних фаз при нагріванні порошкових зразків, а також на основі власних досліджень, що приведені в наступному розділі – термічного аналізу (термометрія (ДТА), термогравіметрія) та дилатометричного аналізу.

Таким чином, при нагріванні сумішей порошків заліза та алюмінію з ізотермічною витримкою 60 хв при кінцевій температурі було обрано наступні точки: 500, 550, 600, 750, 900, 950, 1050, 1100 °C. При високих температурах – 1200, 1250, 1350, 1400, 1450, 1500 °C ізотермічну витримку було знижено до 30 хв (у зв'язку з суттєвим ростом дифузійної активності атомів заліза та алюмінію та досить тривалим часом нагрівання). При температурі 600 °C також було проведено дослідження із спікання з ізотермічною витримкою 180 хв. При температурах 950 та 1100 °C додатково проводили спікання зразків з витримкою 120 хв.

2.3.2 Синтез алюмінідів заліза при нагріванні із швидкістю понад 200 °C/хв.

Нагрівання зразків із сумішей порошків Fe+Al у печі з середовищем аргону для подальшої консолідації зразків гарячим штампуванням проводилося із швидкістю більше 200 °C/хв. На відміну від попереднього

випадку, де зразок нагрівався разом з піччю, дані зразки завантажувалися у нагріту до необхідної температури піч. При такій схемі нагрівання досліджували вплив на фазоутворення умов ізотермічності процесу. Тобто, в одному випадку використовували нагрівання без витримки, а в іншому випадку – нагрівання з ізотермічною витримкою 40 хв. при кінцевій температурі.

2.3.3. Дослідження ущільнення при нагріванні

Дилатометричні дослідження процесу усадки здійснювали при безперервному нагріванні зразків у вакуумі на дилатометрі ДАСЕ ІМФУ в інтервалі температур 20–1480 °С. Швидкість нагрівання зразків становила 3, 5, 10, 20, 45, 70, 150 °С/хв. Для дилатометричних досліджень з суміші порошків Fe + Al пресували зразки діаметром 6 мм і висотою 6 мм при тиску 150 МПа і 500 МПа.

2.4. Консолідація порошкових сумішей

Для отримання щільного з мінімальною пористістю зразка порошкового інтерметаліду, що був синтезований під час нагрівання, ущільнення проводили за декількома технологічними схемами, рис. 2.3.

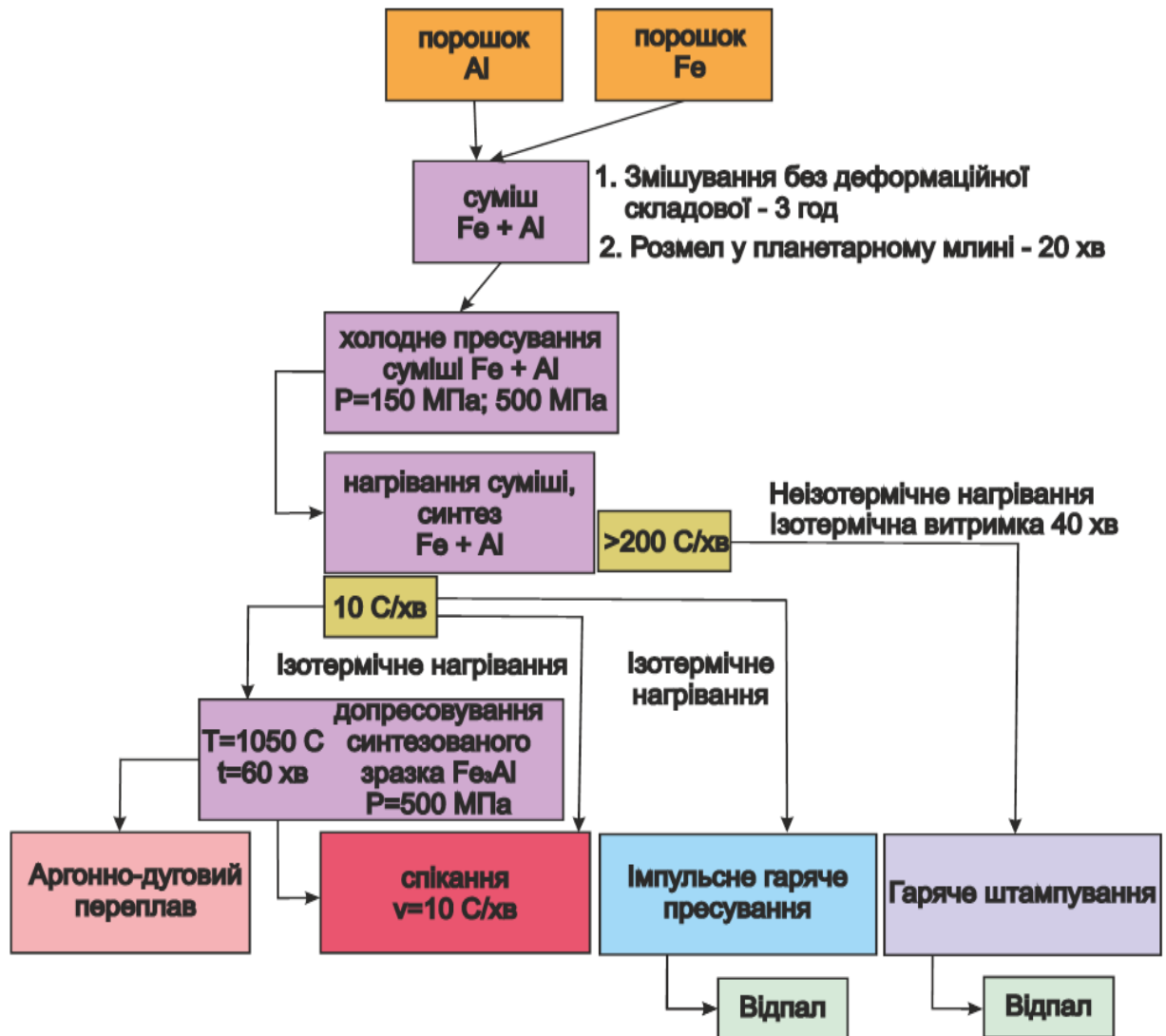


Рисунок 2.3 – Технологічні схеми консолідації порошкових зразків Fe+Al

2.4.1. Спікання порошкових зразків Fe+Al

Спікання проводилося у вакуумній печі СШВЛ – у вакуумі не нижче 0,13 Па.

Вивчення фізико-механічних властивостей проводилося на зразках, що спікалися за двома режимами:

1) нагрівання, реакційний синтез та спікання порошкового зразка Fe+Al у вакуумі зі швидкістю 10 °C/хв до температур 1150–1450 °C з ізотермічною витримкою при кінцевій температурі 30 хв;

2) нагрівання, синтез та спікання зразків вихідної суміші порошків до температури 1050°C з витримкою при заданій температурі 60 хв; повторне ущільнення зразків, що розбухли внаслідок реакційного синтезу, тиском 500 МПа на гідравлічному пресі при нормальних умовах; спікання синтезованих зразків алюмініду заліза при температурах $1150\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ з витримкою 30 хв.

В результаті спікання було отримано зразки (рис.2.4) діаметром $25\text{--}30\text{ мм}$ та висотою $9\text{--}15\text{ мм}$.



Рисунок 2.4 — Спечені у вакуумі зразки алюмініду заліза Fe-16%Al при температурі 1450°C (а) та 1500°C (б)

2.4.2. Імпульсне гаряче пресування порошкових зразків Fe+Al

Імпульсне гаряче пресування проводилося на лабораторній експериментальній установці, що виконана за схемою безшаботного молота. Спресовані при кімнатній температурі зразки циліндричної форми діаметром 25 мм і висотою 16 мм завантажувалися у вакуумну камеру експериментальної установки ІПП, нагрівалися до заданої температури із швидкістю $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ і після ізотермічної витримки ущільнювалися шляхом ударного навантаження. Енергія удару складала 9 кДж , а початкова швидкість деформування – $6,5\text{ м/с}$. Ущільнення проводили при температурах $850, 950, 1050, 1150^{\circ}\text{C}$, а тривалість ізотермічної витримки перед

ущільненням становила 20 хв. В результаті ударного ущільнення було отримано зразки у вигляді дисків діаметром 26–27 мм і висотою 9–10 мм, (рис. 2.5).



Рисунок 2.5 – Зразки алюмініду заліза Fe–15%Al після ущільнення на установці імпульсного гарячого пресування при температурі 1050 та 1150 °C (справа) та підготовка до механічних випробувань (зліва)

Після ущільнення отримані дискові зразки (одна частина) розрізалися на призматичні зразки для механічних випробувань. Інша частина зразків проходила термічну обробку – відпал при температурі 1250 °C з витримкою 60 хв, а також при 1350 °C та 1450 °C з витримкою 30 хв. Після термообробки зразки розрізалися для механічних випробувань.

2.4.3. Гаряче штампування порошкових зразків Fe+Al

Ущільнення гарячим штампуванням проводилося на дугостаторному пресі ФА-1732, що дозволяє розвивати зусилля в кінці ходу повзуна 1600 кН, рис. 2.6. Швидкість повзуна в кінці його робочого ходу складає 1 м/с. Процес ущільнення нагрітих порошкових зразків проводили в штампі, (рис. 2.6). Нагрівання зразків із суміші порошоків заліза та алюмінію проводили шляхом занурення в піч з атмосферою з аргону, яка була попередньо нагріта до необхідної температури, про що згадувалося вище. Нагрівання зразків для подальшого гарячого штампування проводилося за двома режимами:

1) зразки занурювалися в піч та прогрівалися 20 хв – забезпечувалось повне прогрівання зразків без ізотермічної витримки, після чого вони переносилися до штампового простору в штамп та ущільнювалися на пресі;

2) зразки повністю прогрівалися за 20 хв з подальшою ізотермічною витримкою 40 хв – ізотермічне нагрівання, після чого ущільнювалися в штампі, (рис. 2.7).

Зразки з суміші порошоків заліза та алюмінію спочатку при кімнатній температурі були спресовані на гідравлічному пресі із зусиллям 150 або 500 МПа. Діаметр зразків складав 35–36 мм, а висота 12–13 мм. Наступним кроком стало помістити отримані зразки в захисну оболонку, зроблену у вигляді стакана з кришкою, (рис. 2.8). Після вкладання зразка в сталевий стакан, останній закривався кришкою та герметизувався на пресі. Отриманий контейнер із зразком мав діаметр 42 мм, та висоту 14–15 мм.



Рисунок 2.6 — Дугостаторний прес ФА-1732 зусиллям 1600 кН

Після ущільнення отримані дискові зразки (одна частина) розрізалися на призматичні зразки для механічних випробувань. Інша частина зразків проходила термічну обробку – відпал при температурі 1300 °С з витримкою 30 хв, після чого розрізалися для механічних випробувань.

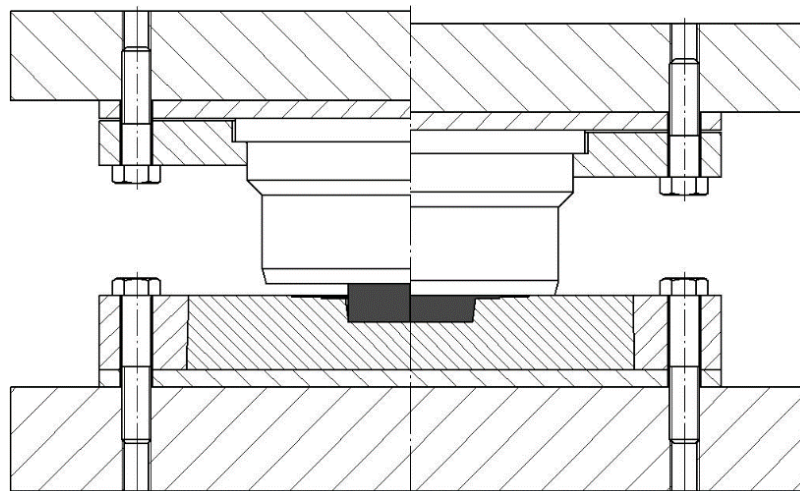


Рисунок – 2.7. Напівзакритий штамп для виготовлення зразків алюмініду заліза Fe–Al



а



б



в



г

Рисунок 2.8 – Схема збирання контейнера із зразком Fe–Al (а, б), штамповані зразки (в) та очищені від облою штамповані зразки Fe–16%Al при температурах 750 та 1100 °С (г)

2.4.4. Аргонно-дуговий переплав порошкових зразків Fe+Al

Злиток із суміші порошоків заліза та алюмінію Fe–16 мас.% Al (рис. 2.9) був виплавлений в електродуговій печі з вольфрамовим невитратним електродом на мідному водоохолоджуваному поді в середовищі очищеного аргону.



Рисунок 2.9 – Зразок Fe–16%Al після аргонно-дугового переплаву

2.5 Випробування зразків на фізико-механічні властивості.

Після консолідації спіканням, імпульсним гарячим пресуванням та гарячим штампуванням порошкових зразків алюмініду заліза, а також після проведення термообробки, отримані зразки зачищали абразивним інструментом, а потім розрізали на електроіскрових верстатах моделей 4531 та 4A731 на прямокутні штабики. Вирізані штабики шліфувалися алмазним кругом АПП 250×25×5×75 на органічній зв'язці із зернистістю 160/100 мкм при 100%-й концентрації. На шліфованих зразках знімали фаски не більше 0,2 мм під кутом 45°. Відхилення від паралельності граней не перевищувало 0,02 мм.

2.5.1. Фізичні властивості

Густина зразків твердих сплавів визначали гідростатичним зважуванням відповідно до ГОСТ 20018–74. Причому зразки з підвищеною пористістю (спресовані при низьких температурах) покривалися при визначенні густини вазеліном або парафіном. Густина зразків розраховували з урахуванням густини води, що змінюється залежно від температури навколишнього середовища.

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:

$$R_{\text{зраз}} = \frac{U_{\text{зраз}} \cdot R_{\text{ет}}}{U_{\text{ет}}} = \rho \frac{l}{S}, \quad (2.1)$$

де $U_{\text{ет}}$, $U_{\text{зр}}$ – відповідно падіння напруги на еталонному опорі й зразку;
 $R_{\text{ет}}$ – 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.

2.5.2. Механічні властивості

Випробування на вигин всіх зразків проводили за триточковою схемою навантаження. Відстань між опорами відповідала 20 мм. Зразки після спікання та імпульсного гарячого пресування мали розміри – 5×5×25 мм, а зразки після гарячого штампування – 5×5×35 мм. Випробування проводили на дослідній розривній машині Ceramtest System при швидкості навантаження 1 мм/хв. Границі міцності на вигин визначали за формулою:

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bh^2} \quad (2.2)$$

де P – зусилля руйнування, Н;

l – відстань між опорами, мм;

b – ширина зразка, мм;

h – висота зразка, мм.

Випробування на стискання $\sigma_{ст}$ проводили на зразках з розмірами $5 \times 5 \times 8$ мм. Стискання здійснювали на розривній машині UTM-100, що працює в температурному інтервалі випробування зразків $20 - 850$ °С. Границю міцності розраховували як відношення максимального навантаження (навантаження руйнування) до площі поперечного перерізу зразка.

При випробуванні зразків на вигин та стискання записувалася діаграма навантаження в координатах "зусилля – час". Це дозволило, по-перше, зафіксувати залишкову деформацію, а, по-друге, визначити границю текучості (межу пропорційності) зразків і рівень пластичної деформації.

Тріщиностійкість K_{Ic} визначали за схемою триточкового вигину при відстані між опорами зразків 20 мм на машині Ceramtest System. Розміри зразків після спікання та ІГП становили $3 \times 5 \times 23$ мм, а після гарячого штампування $5 \times 5 \times 33$ мм. По середині зразка робили проріз на глибину 1,5–2 мм електроіскровим способом латунним дротом діаметром 0,1 мм. Значення тріщиностійкості розраховували за формулою:

$$K_{Ic} = \frac{3Pl}{2bh^2} a^{1/2} Y, \quad (2.3)$$

де a – глибина надрізу,

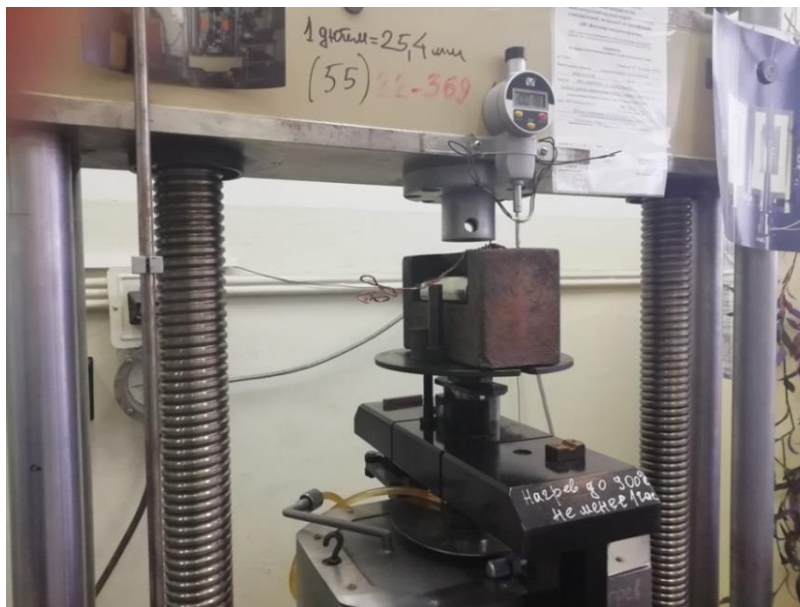
$$Y = 1.93 - 3.07 \frac{a}{h} + 14.5 \left(\frac{a}{h}\right)^2 - 25.1 \left(\frac{a}{h}\right)^3 + 25.8 \left(\frac{a}{h}\right)^4 \quad (2.4)$$

Твердість зразків визначали за допомогою піраміди Віккерса на приладі ТУ1732 при навантаженні 100 Н.

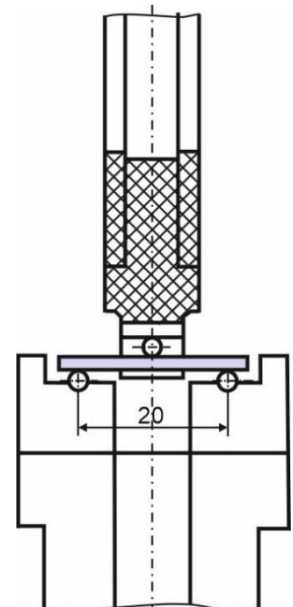
2.5.3. Повзучість на вигин при високотемпературному випробуванні

В якості базового методу випробувань на повзучість використали метод, що базується на схемі триточкового вигину. Дослідження проводились на машині для випробувань кераміки і тугоплавких сплавів на деформування і руйнування при згині на повітрі при температурі до 1400 °С „TermoTest” виробництва СКТБ Інституту Проблем Міцності НАН України. Загальний вигляд комірки для випробувань на повзучість при згинанні показано на рис. 2.11 а.

В даному випадку для навантаження використовувалась стандартні гирі вагою від 3 до 20 кг. Випробування проводились згідно до ISO 899-2:2003 [136]. Вимірювання деформації відбувалось за допомогою датчика лінійних переміщень „Мікротех”. На рис. 2.11, б наведена схема комплекту оснастки, що використовувалась, та призначена для випробувань зразків по схемі триточкового згину на базі навантаження 20 мм. Для випробувань були вибрані прямокутні зразки із розмірами 2,5×5×25 мм.



а



б

Рисунок 2.11 – Загальний вигляд комірки для випробувань на повзучість при згинанні (а) та схема оснастки на триточковий згин (б)

2.6 Дослідження структури

2.6.1 Мікроскопія електронна

Структуру зразків вивчали по шліфах і по поверхні руйнування на скануючому електронному мікроскопі JEOL Superprobe-733. Тому з однієї половинки зруйнованого при випробуванні зразка на вигин готувався шліф, а інша половинка зберігалася для фрактографії. Половинки для шліфів заливалися у втулки пластмасою "Протакрил-М", а потім шліфувалися алмазним кругом і полірувалися на абразивних аркушах різної зернистості. Для виявлення мікроструктури шліфи травилися наступними розчинами кислот: 1) 50% CH_3COOH – 33% HNO_3 – 17% HCl , 2) 65% HNO_3 – 35% HCl , 3) 79% H_2O – 16% HNO_3 – 2% HF – 2% HCl .

2.6.2 Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз

Локальне рентгеноспектральне дослідження проведено на рентгенівському мікрозонді CAMECA MS-46. Кількісний аналіз складу фаз при аналізі проводився по точкам при режимі зонду 20кВ, 12нА та діаметрі зонду 0,7 мкм. Розрахунок концентрацій проводився за допомогою програми ZOND [137], яка враховує поправки на поглинання, флуоресценцію та атомний номер. Програма розрахунків концентрації була перевірена на зразках еталонних хімічних сполук відомого складу. Сумарна похибка визначення концентрації елементів при аналізі не перевищувала 0,2 мас. %.

2.6.3 Рентгено-фазовий аналіз

Рентгенографічні дослідження проводили в $\text{Co-K}\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3. Експериментальні результати обробляли за допомогою програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів

від суміші полікристалічних фазових складових Powdercell 2.4. У зв'язку з багатофазністю і накладенням ряду піків їх поділ здійснювали шляхом апроксимації дифракційних максимумів функцією Pseudo-Voigt2. Методом найменших квадратів досягали максимальної відповідності умовам експериментального і апроксимуючих профілів з урахуванням дублетности Co-K α -випромінювання

2.6.4. Термічний аналіз

На дериватографі Q-1000 "МОМ" проводили диференційний термічний аналіз (ДТА) та термогравіметричний аналіз (ТГА) зразків із суміші порошків Fe+Al, які було приготовано звичайним змішуванням та інтенсивним розмелом в планетарному млині. Швидкість нагрівання складала 3, 10 та 30 °C/хв, середовище нагрівання – атмосферне повітря.

РОЗДІЛ 3

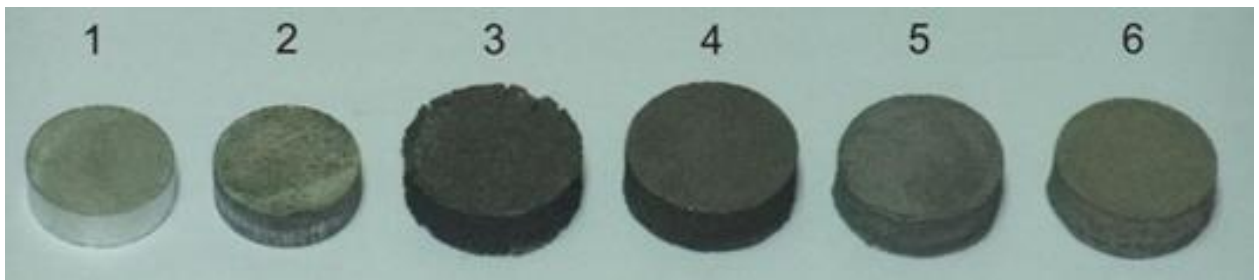
ФАЗОУТВОРЕННЯ ПРИ СИНТЕЗІ АЛЮМІНІДУ ЗАЛІЗА З СУМІШІ ПОРОШКІВ (Fe-Al)

В даному розділі розглянуто вплив температурно-кінетичних умов спікання в досліджуваній порошковій системі Fe + Al (область Fe₃Al) на зміну фазового складу сплавів. Умови нагрівання і витримки обрані з урахуванням технічних можливостей обладнання, що використовується для отримання виробів порошковими технологіями спікання, імпульсного гарячого пресування або гарячого штампування. Враховуючи, що поряд з фазовими змінами, на механічні та службові властивості виробів, великий вплив має пористість. В цьому розділі особливу увагу приділено об'ємним змінам при нагріванні і, пов'язаної з ними, еволюції порового простору. Розглянуто фізико-хімічні фактори, які зумовлюють складний характер зміни фазового складу, структури і пористості. Ці знання покладені в основу вибору оптимальних технологічних параметрів отримання якісних виробів з вихідних порошкових сумішей за допомогою технологій, розглянутих в наступних розділах.

3.1 Вплив температури і часу витримки на утворення інтерметалідів в системі Fe – Al при спіканні у вакуумі порошкових заготовок

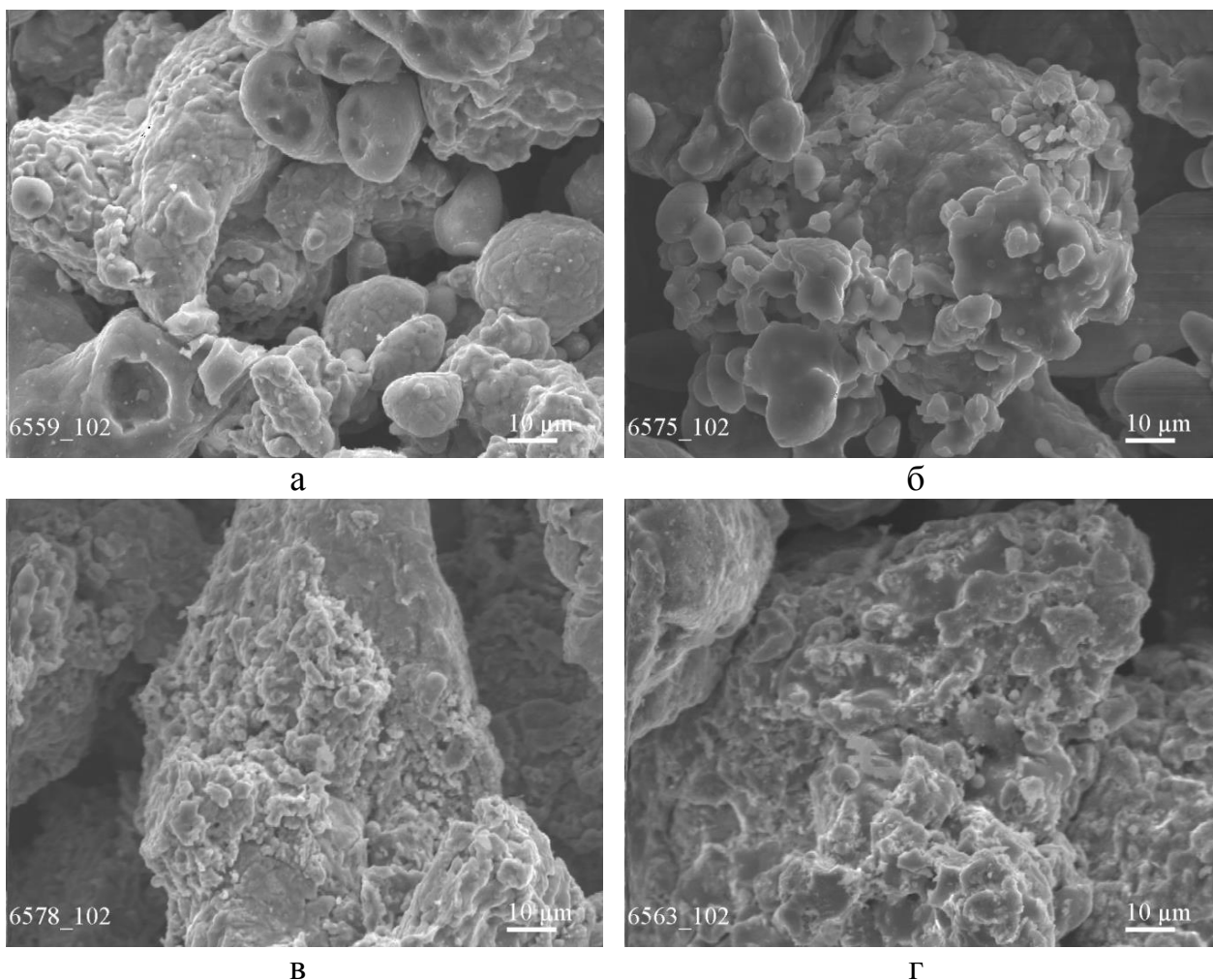
Порошкові суміші Fe + Al відносяться до реакційних систем, де на звичайне спікання накладається хімічна реакція синтезу сполук, яка істотно змінює умови процесу. У зв'язку з екзотермічністю процесу утворення інтерметалідів в ході спікання спостерігаються значні розігриви реагуючої маси. Результатом теплового вибуху (СВС) є висока пористість кінцевих продуктів. На рис. 3.1. показані зразки суміші порошків Fe + 14% Al після спікання в області температур 550–1350 °С з ізотермічною витримкою 60 хв.

і при швидкості нагрівання $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. На початкових етапах спікання (при температурах до $950\text{ }^{\circ}\text{C}$) відбуваються помітні об'ємні зміни зразків з їх поступовим зменшенням при підвищенні температури спікання (рис. 3.1). Набухання прогнозується на основі особливостей фазової діаграми Fe–Al, зокрема, існує велика розчинність алюмінію в залізі, низька зворотна розчинність і велика різниця температур плавлення вихідних елементів, що вказує на незбалансовані швидкості дифузії. Величина набухання, яка спостерігається в даній системі, залежить від ряду технологічних змінних, включаючи склад, розмір частинок, швидкість нагрівання, щільність сирого матеріалу і температуру. На рис. 3.2 представлені порошки зруйнованих після спікання при різних температурах зразків, де спостерігається зміна морфології частинок порошку, що викликана синтезом інтерметалідних фаз.



1 – вихідний зразок, 2 – $550\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 – $750\text{ }^{\circ}\text{C}$;
4 – $950\text{ }^{\circ}\text{C}$; 5 – $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ і 6 – $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд зразків після спікання при різних температурах



а – вихідна суміш порошків Fe + 14 мас.% Al;

б – 750 °С, в – 950 °С, г – 1250 °С

Рисунок 3.2 – Морфологія вихідного і синтезованого порошку суміші Fe + 14% Al після спікання при різних температурах

Після проведення термічного аналізу (ДТА, ТГ) порошкової суміші Fe + 16 % Al при швидкості нагрівання 10 °С/хв на кривій ДТА виявлено два піки, які відповідають екзотермічним реакціям. Перший пік відповідає температурі 511 °С, а другий пік – температурі 640 °С, (рис. 3.3). Термограми ТГ, в свою чергу, показують, що починаючи з температури 440 °С спостерігається процес окислення досліджуваної суміші з подальшим зменшенням його інтенсивності після екзотермічних реакцій при 511 °С і 640 °С, що свідчить про зміну фазового складу суміші порошків під час нагрівання. Причому, за короткий період протікання другої екзотермічної

реакції (640 °С), процес окислення істотно сповільнюється. Проте в остаточній фазі реакції спостерігається різке зростання маси зразка, пов'язане зі збільшенням поверхні, що контактує з атмосферою, внаслідок "розбухання" і збільшення пористості зразка під час реакції.

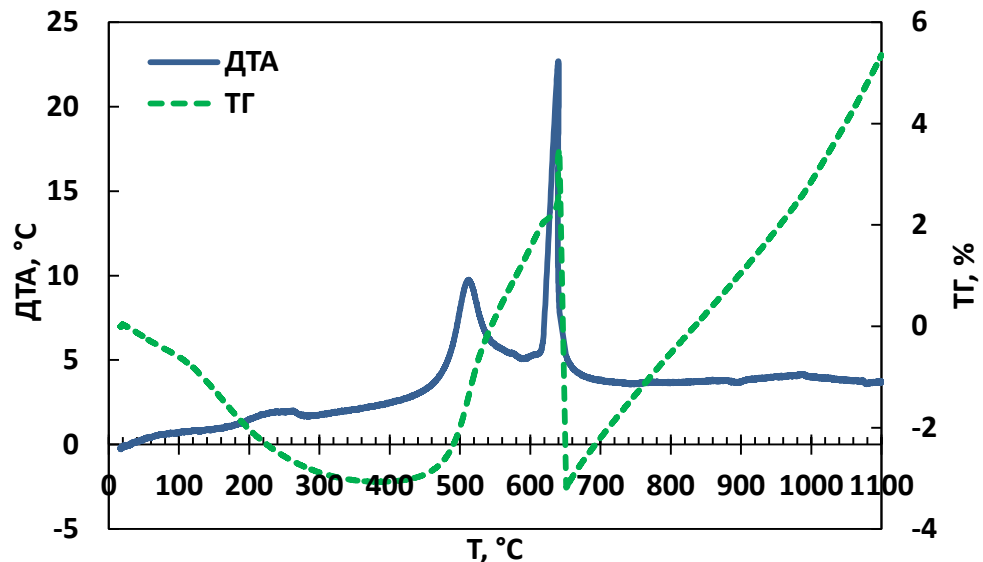


Рисунок 3.3 – Термічний аналіз (ДТА, ТГ) суміші порошків Fe – 16% Al при нагріванні зі швидкістю 10 °С/хв без ізотермічної витримки

Використовуючи рентгено-фазовий аналіз можна простежити за утворенням фаз під час нагрівання суміші порошків заліза і алюмінію, а також впливом екзотермічних реакцій на фазоутворення в системі Fe–Al.

В умовах неізотермічного спікання при нагріванні зразка із суміші порошків Fe + Al до температури 550 °С помітних змін фазового складу не виявлено. При переході до ізотермічних умов (швидкість нагрівання 10 °С/хв, витримка при кінцевій температурі 60 хв) на дифрактограмі спостерігаються сліди фази Al_5Fe_2 , тобто на границі розділу починає утворюватися крихка інтерметалідна фаза (рис. 3.4).

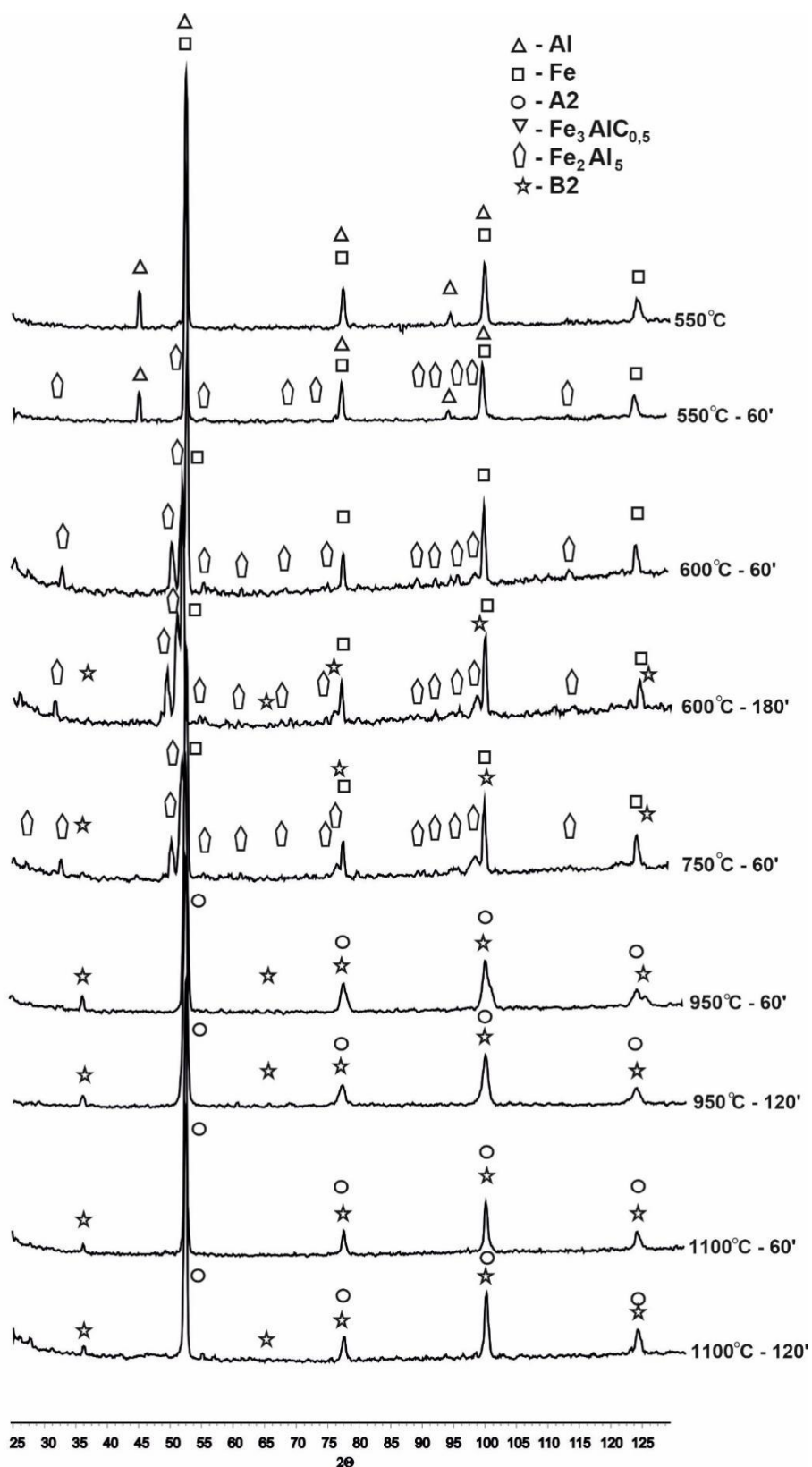


Рисунок 3.4 – Дифрактограми алюмініду заліза Fe – 16%Al при температурах спікання 500–1100 °C і швидкості спікання 10 °C/хв з різними ізотермічними витримками

При подальшому підвищенні температури до 750 °С кількість високотемпературної фази збільшується до 22%. Вона може бути впорядкованим (B2) або неупорядкованим (A2) твердим розчином алюмінію в залізі. Враховуючи положення цих фаз на діаграмі, залежність параметра ґратки від кількості алюмінію і фазового складу, а також наявність надструктурної лінії на рентгенограмі, можна зробити висновок, що фаза, яка утворилася має ґратку B2, проте кількість алюмінію в ній в середньому перевищує 25% (ат.). При цій температурі зменшується кількість інтерметаллідної фази Fe_2Al_5 , а вміст заліза залишається практично незмінним, табл. 3.1.

При подальшому підвищенні температури до 950 °С в фазовому складі матеріалу спостерігається два твердих розчини: впорядкований B2 з вмістом алюмінію, що дещо перевершує рівноважні 25 ат. %, і неупорядкований A2 з кількістю алюмінію менше 25 ат. %, що добре ілюструють подвійні рефлекси на дифрактограмі, (рис. 3.4). У разі збільшення ізотермічної витримки при температурі спікання 950 °С до 120 хв, а також при подальшому підвищенні температури спікання до 1050–1100 °С співвідношення між фазами A2 і B2 збільшується в сторону A2, а кількість алюмінію в фазах наближається до 25 ат. % (табл. 3.1).

Зміна тривалості ізотермічної витримки при температурі 1100 °С і збільшення температури спікання до 1150 °С будь-яких особливостей у фазоутворення не внесло, тобто склад матеріалу після спікання при зазначених умовах відповідає стану A2 + B2, (рис. 3.4 і рис. 3.5). Необхідно відзначити, що для даного складу алюмініду заліза температура переходу B2 → A2 становить 1000 °С, а наявність слідів впорядкованої фази B2 в зразку після спікання при 1100 °С і 1150 °С може бути пов'язано з недостатнім часом ізотермічної витримки для гомогенізації твердого розчину A2 при даних температурах. При цьому, починаючи з температури спікання 1150 °С і вище ізотермічна витримка при спіканні при кінцевій температурі становила 30 хв.

Відмінною особливістю температури спікання 1200 °С від попередньої (1150 °С) є утворення в алюмініді заліза карбідних включень Fe_3AlC_x , які присутні у всіх зразках, що спікаються вище заданої температури і після аргонно-дугового переплаву (рис. 3.5).

Нарешті при температурі 1350 °С і вище спостерігається тільки фаза A2 з рівноважною кількістю алюмінію 25 ат. %. Ця фаза є неупорядкованим твердим розчином алюмінію в ОЦК залізі. Відмітимо, що співвідношення між атомами в цій фазі в точності відповідає інтерметаліду Fe_3Al з ґраткою $D0_3$.

Таблиця 3.1 – Фазовий склад і кількість фаз в зразках, спечених при різних температурах і з різними ізотермічними витримками

Температура спікання, °С	Час ізотермічної витримки, хв	Фаза	Кількість фази, % (мас.)	Параметр ґратки a, нм
Вихідна суміш		Fe	83,51	0,28652
		Al	16,49	0,40591
600	60	Fe	47,19	0,28637
		Fe_2Al_5	52,81	—
600	180	Fe	67,82	0,28700
		Fe_2Al_5	17,25	—
		B2 (FeAl)	14,93	0,29100
750	60	Fe	52,60	0,28600
		Fe_2Al_5	25,50	—
		B2	21,90	0,29000
950	60	A2 (Fe(Al))	82,60	0,28800
		B2	17,40	0,29100
950	120	A2	86,08	0,28880
		B2	13,92	0,29100
1050	60	A2	85,92	0,28936
		B2	14,08	0,28930
1200	30	A2	92,77	0,28910
		B2	7,23	2,8800
1450	30	A2	100	0,28982

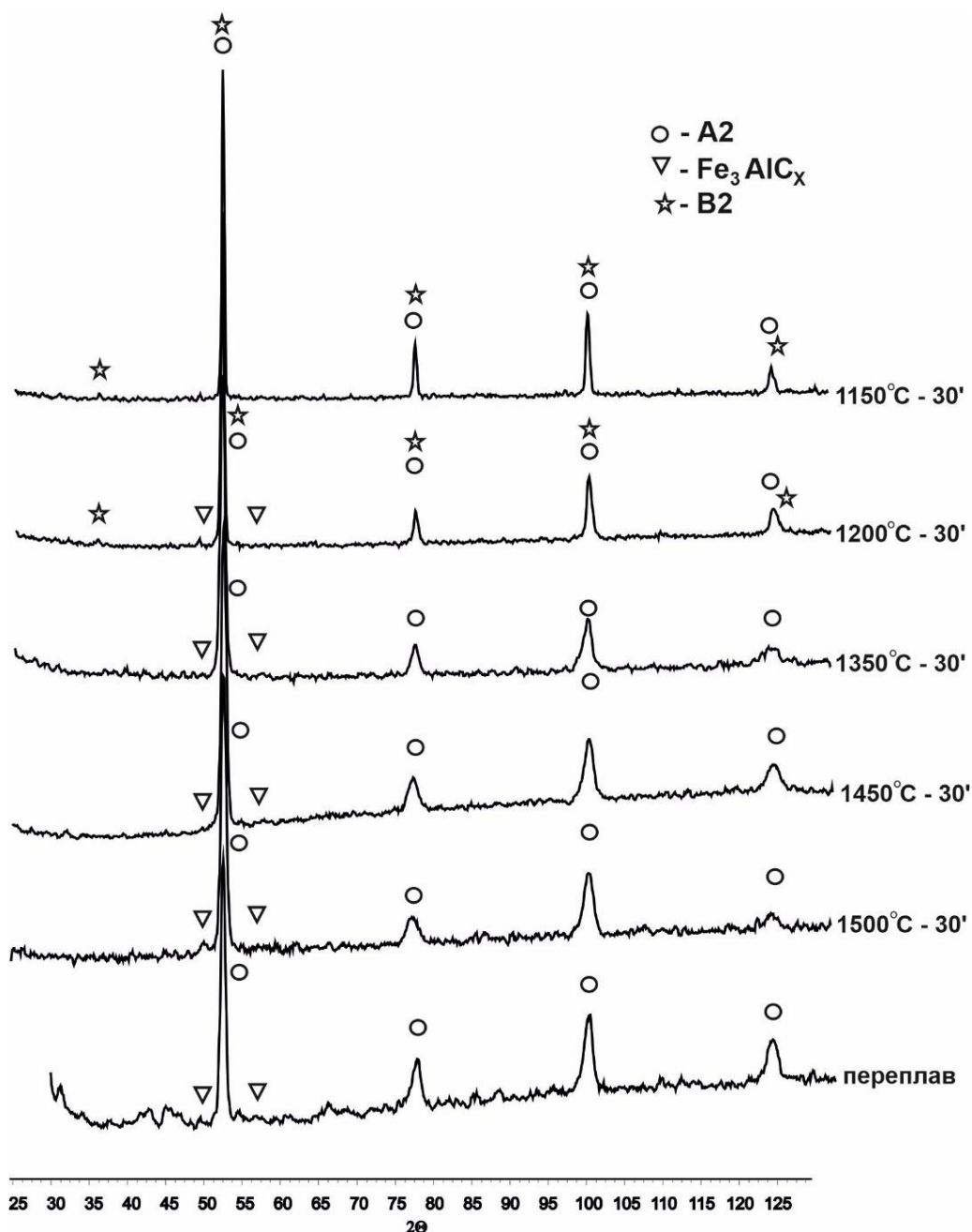


Рисунок 3.5 – Дифрактограми алюмініду заліза Fe–16%Al при температурах спікання 1150–1500 °C і швидкості спікання 10 °C/хв з різними ізотермічними витримками.

Таким чином, в умовах ізотермічного і неізотермічного спікання в інтервалі температур 500–550 °C при швидкості нагріву 10 °C/хв відбувається перша екзотермічна реакція між алюмінієм і залізом, в результаті якої утворюється інтерметалід Fe_2Al_5 . Наступна реакція в інтервалі температур 640–670 °C призводить до зародження і зростання вторинного

твердого розчину FeAl. Ця друга реакція є результатом взаємодії між залишком заліза і фазою Fe₂Al₅. Тобто два екзотермічних піки відповідають реакціям $2 \text{Fe} + 5 \text{Al} = \text{Fe}_2\text{Al}_5$ і $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + 3 \text{Fe} = 5 \text{FeAl}$ відповідно. В умовах тривалих ізотермічних витримок інтерметалідна фаза FeAl може з'являється при температурі 600 °С, тобто до початку другої реакції, де відбувається тепловий вибух.

3.2 Синтез алюмініду заліза під час нагрівання зразків зі швидкістю понад 200 °С/хв

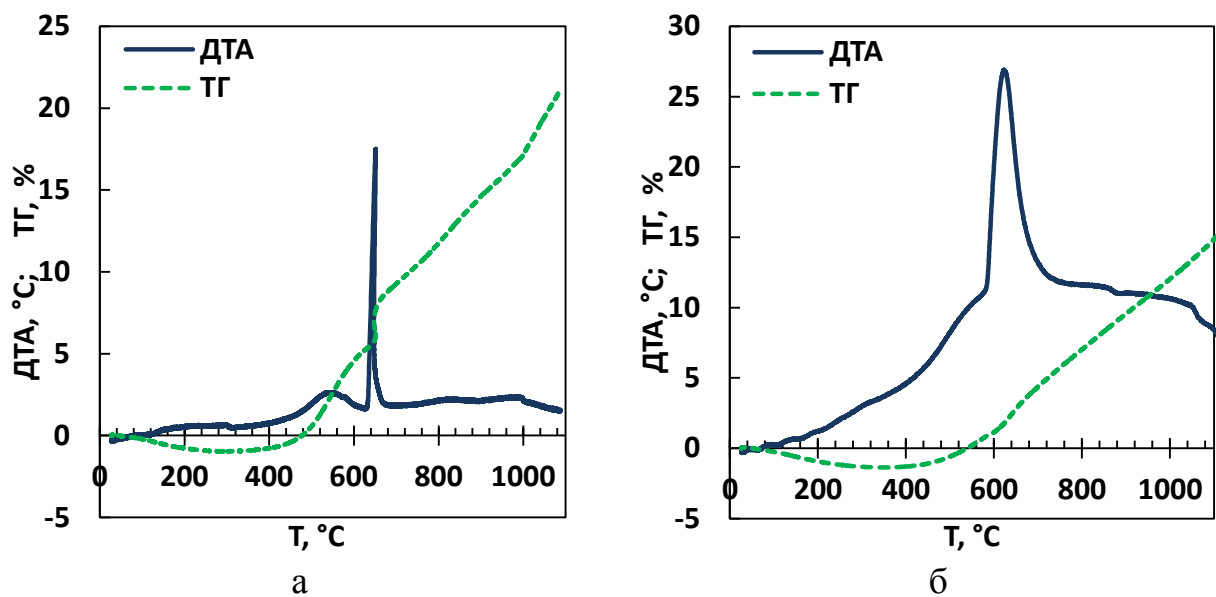
Зміна швидкості нагріву порошкової суміші Fe– 16% Al надає помітний вплив на синтез і утворення фаз в даній системі. Термічний аналіз зразків, які спікаються при різних швидкостях нагрівання показав, що для швидкості 3 °С/хв на кривій ДТА виділяються два характерних піки, які вказують на проходження екзотермічних реакцій, точно так, як і в разі спікання для швидкості 10 °С/хв. (рис.3.6, рис. 3.1). Однак, при більш низькій швидкості нагрівання інтенсивність першого піку менше, а температурний інтервал (ширина піку) більше, що на перший погляд, викликано більшою дифузиею алюмінію і утворенням більшої товщини прошарку твердого розчину і інтерметалідних фаз багатих алюмінієм на границі залізо/алюміній.

Таким чином, відбувається утворення дифузійного поглинаючого бар'єру, виділяється менша кількість тепла під час реакції заліза з алюмінієм, що може призводити до виходу з оптимальних умов подальшого розвитку реакції СВС. Збільшення швидкості нагріву викликає зростання теплової енергії, яка подається на зразок, а інтенсивні екзотермічні реакції призводять до звуження температурного діапазону фазових перетворень.

Термічний аналіз порошкової суміші Fe – 16 % Al при швидкості нагрівання 30 °С/хв показує, що на кривій ДТА присутній інтенсивний пік, що відповідає другій реакції, яка протікає при температурі 623 °С, а «маленький пік» першої реакції зміщується в бік збільшення температури і

на своєму максимумі (590 °С) зливається з другим, «інтенсивним» піком, (рис. 3.6 б).

Термограма порошкової суміші при нагріванні зі швидкістю 3 °С/хв аналогічна термограмі для швидкості нагріву 10 °С/хв, а збільшення швидкості нагрівання до 30 °С/хв показує лінійне зростання маси зразків з температури 450 °С. Невелике уповільнення процесу окислення спостерігається при температурі 590 °С, тобто при злитті піків екзотермічних реакцій, в період утворення нових фаз (рис. 3.6).



а – 3 °С/хв, б – 30 °С/хв

Рисунок 3.6 – Термічний аналіз (ДТА, ТГ) суміші порошоків Fe + 16 мас.% Al при нагріванні з різними швидкостями без ізотермічної витримки

З даних рентгено-фазового аналізу, представленого на рис. 3.7 видно, що при високій швидкості нагріву (понад 200 °С/хв) до температури 550 °С фазоутворення в порошкових зразках Fe – 16 % Al не спостерігається. Після досягнення температури 600 °С з'являється інтерметалідна фаза Fe₂Al₅ і кількість її становить 17% (табл. 3.2), що помітно нижче, ніж при ізотермічному нагріванні зі швидкістю 10 °С/хв.

При подальшому нагріванні до температури 750 °С без ізотермічної витримки сновною фазою зразків є вже інтерметалід Fe₂Al₅ в кількості близько 76–78%, а залізо становить 22–24%, (рис. 3.7, табл. 3.2). При цьому,

початкова пористість зразків і питоме зусилля пресування вихідних порошків помітного впливу на утворення фаз під час нагрівання не зробило. Застосування ізотермічної витримки 40 хв. при даній температурі призвело до утворення третьої фази з граткою B2, яка характерна для інтерметаліду FeAl і визначається за наявністю надструктурної лінії на рентгенограмі, (рис. 3.8).

Зі збільшенням температури нагрівання до 950 °C без ізотермічної витримки в складі матеріалу спостерігається впорядкована фаза B2 і неупорядкований твердий розчин A2 (подвійні рефлекси на дифрактограмі), (рис. 3.8). У разі застосування ізотермічної витримки при температурі 950 °C матеріал стає однофазним, тобто впорядкована фаза переходить в неупорядкований твердий розчин A2 (рис. 3.8).

Швидкісне нагрівання до більш високих температур – 1100, 1150 і 1220 °C без застосування ізотермічних витримок, призводить до отримання матеріалу зі структурою типу A2 (рис. 3.8).

Такими чином, збільшення швидкості нагрівання викликає зростання теплової енергії, яка подається на зразок. Інтенсивні екзотермічні реакції призводять до звуження температурного діапазону фазових перетворень. Початкова температура піків ДТА порівняно «низькотемпературних фаз» зміщується до більш високих значень температури 540 °C → 590 °C, а піки формування «високотемпературних фаз» зміщені на більш низькі значення температури 650 °C → 620 °C. Як при ізотермічному спіканні порошкової суміші Fe + 16 мас.% Al, так і в разі неізотермічного спікання спостерігається послідовне утворення фаз (під час нагрівання): Fe (Al) → Fe₂Al₅ → FeAl (A2, B2) → Fe₃Al (A2).

При високих швидкостях нагрівання (понад 200 °C/хв) утворення інтерметалідної фази багатой алюмінієм починається при 600 °C, тобто до початку другої екзотермічної реакції або активізації та проходження теплового вибуху. Гомогенна структура з фазою A2 при високошвидкісному нагріванні досягається при температурі 1100 °C.

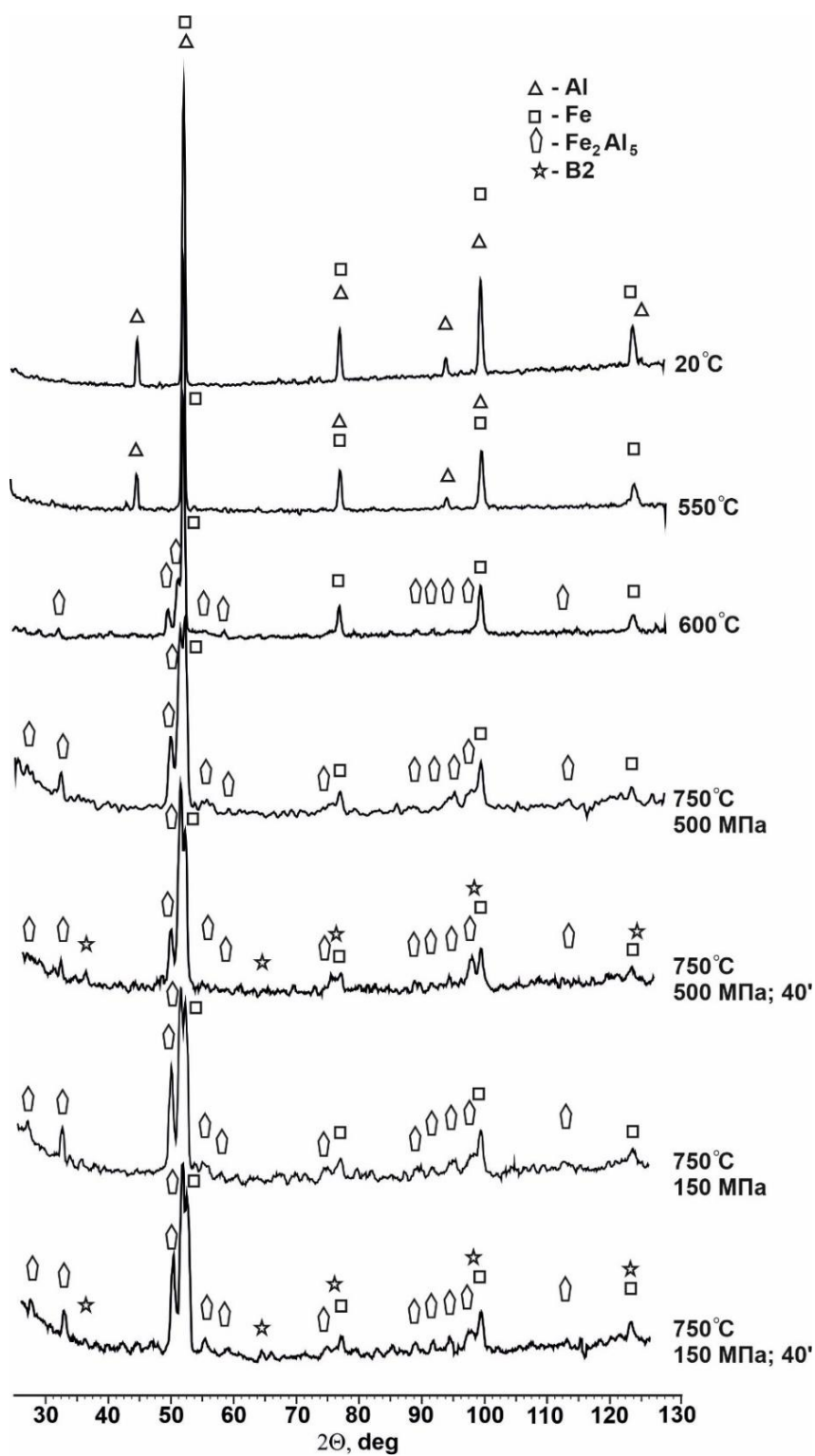


Рисунок 3.7 – Дифрактограми алюмініду заліза Fe–16 % Al при температурах нагрівання 550–750 °C з різною вихідною пористістю при швидкості нагрівання понад 200 °C/хв з ізотермічною витримкою та без

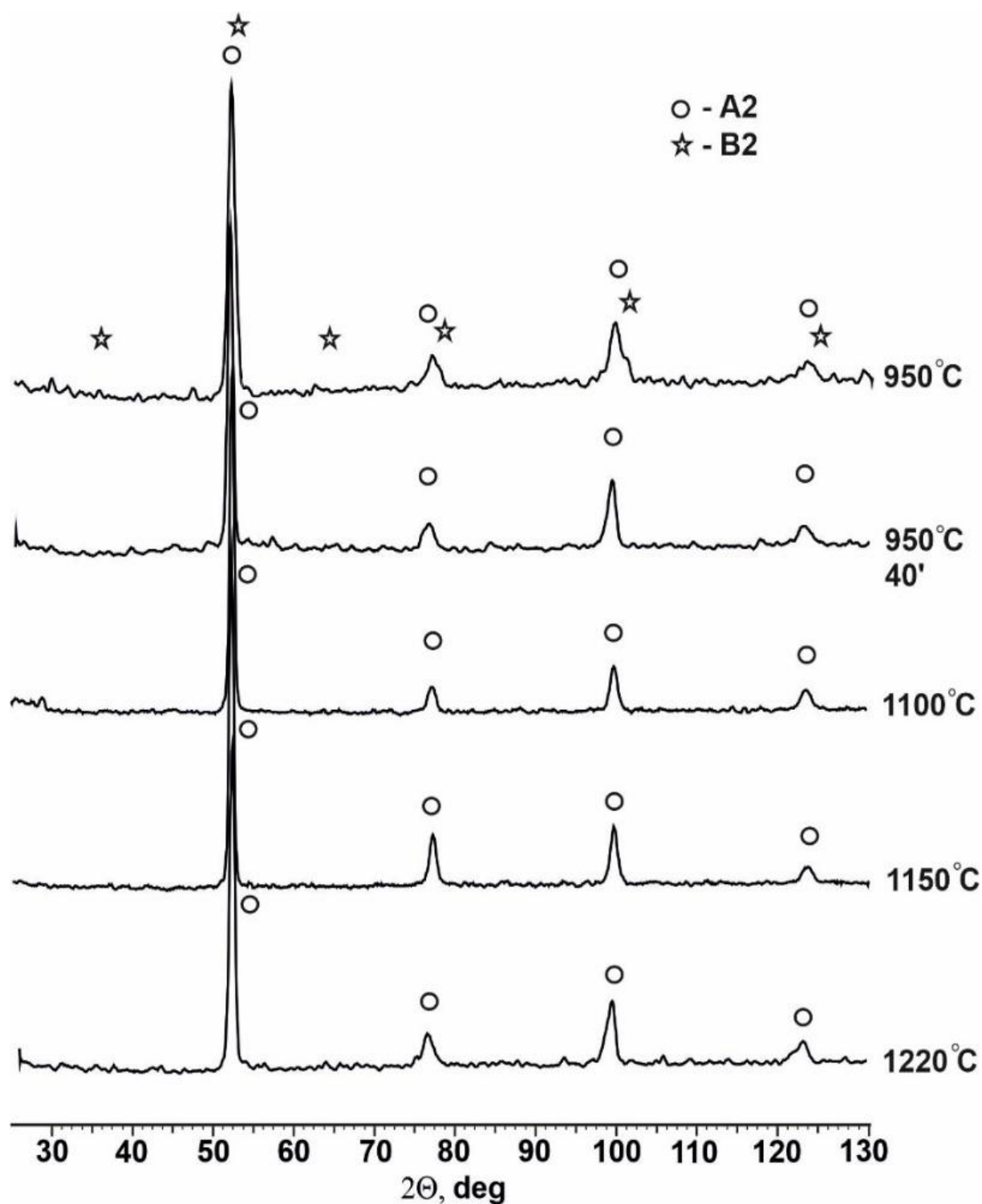


Рисунок 3.8 – Дифрактограми алюмініду заліза Fe-16% Al при температурах нагрівання 950–1220 °C при швидкості нагрівання понад 200 °C/хв з ізотермічною витримкою та без

Таблиця 3.2 – Фазовий склад зразків Fe – 16 % Al при їх нагріванні зі швидкістю понад 200 °C/хв з ізотермічною витримкою та без

Температура спікання, °C	Час ізотермічної витримки, хв	Фаза	Кількість фази, % (мас.)	Параметр ґратки a, нм
Вихідна суміш		Fe	83,51	0,28652
		Al	16,49	0,40591
550	—	Fe	83,41	0,28686
		Al	16,59	0,40507
600	—	Fe	68,10	0,28800
		Fe ₂ Al ₅	16,92	—
750 150 МПа	—	Fe	22,0	0,28711
		Fe ₂ Al ₅	78,0	
750 500 МПа	—	Fe	24,24	0,28675
		Fe ₂ Al ₅	75,46	
950	—	A2 (Fe(Al))	89,06	0,28800
		B2 (FeAl)	10,94	0,29100
950	40	A2	100	0,29027
1100	—	A2	100	0,29100
1150	—	A2	100	2,91500
1220	—	A2	100	2,89910

3.3 Вплив інтенсивного розмелювання порошоків заліза і алюмінію на процес синтезу алюмініду заліза

Диспергування порошкової суміші Fe + Al інтенсивним розмелом в планетарному млині через реакційну здатність такої суміші може призводити

до саморозігрівання і по досягненню критичної температури – виникненню теплового вибуху. Саме в результаті теплового вибуху і формується основна кількість інтерметалідних фаз багатих алюмінієм. Але якщо при звичайному низькоенергетичному змішуванні порошоків заліза і алюмінію без деформаційної складової інтерметалідні фази починають з'являтися при температурах 560–600 °С внаслідок твердофазних реакцій, то застосування інтенсивного розмелювання або механоактивації призводить до утворення інтерметалідних фаз при зіткненні, деформації та подрібненні частинок вихідних порошоків (рис. 3.9). При дослідженні фазового складу двох розмелених порошкових сумішей заліза і алюмінію, що належать нижній і верхній границі області існування інтерметаліду Fe_3Al , в суміші порошоків Fe – 25 % Al поряд з вихідними залізом і алюмінієм виявлено утворення інтерметаліду FeAl (табл. 3.3, рис. 3.9), тобто відбувається механосинтез. А в разі механоактивованої суміші порошоків Fe – 15% Al ідентифікувати рефлекси інтерметалідних фаз на дифрактограмі виявилось складніше, можливо, через менший вміст алюмінію і менший об'єм реакційної поверхні суміші. Крім того, процес розмелювання здійснювався в середовищі спирту, що також зменшило реакційну здатність порошкових сумішей під час механоактивації.

Таким чином, особливістю твердофазних реакцій при механосинтезі є те, що процеси проходять через утворення атомних конфігурацій, які можуть ставати зародками проміжних стабільних і метастабільних фаз. Тривалість розмелювання призводить до гомогенізації продукту механосинтеза, при цьому утворюється або твердий розчин, або частково впорядковані інтерметаліди відповідних складів. Повне впорядкування інтерметалідів досягається при подальшому нагріванні, (рис. 3.9).

Необхідно також відзначити, що хімічний аналіз розмелених сумішей показав підвищений рівень в них кисню – для Fe – 15 % Al – 1,1%, а для Fe – 25 % Al – 3,8%. Однак, виявити оксидні фази на дифрактограмах порошоків як після розмелювання, так і після їх термомеханічної обробки не вдалося.

Термічний аналіз суміші порошоків Fe + 15% Al після механоактивації показав, що під час нагрівання на кривій ДТА присутні два екзотермічних піки. При цьому температурний діапазон виникнення даних реакцій помітно звужився і максимум для першого піку відповідає температурі 593 °С, а для другого піку – 639 °С. Тобто виникнення першої реакції зсувається до більш високих температур, в порівнянні із сумішами без механоактивації.

З аналізу термограми (ТГ) випливає, що збільшення ваги (окислення) механоактивованої суміші починається з температури 450 °С і помітно посилюється при 560 °С (під час початку першої екзотермічної реакції), (рис. 3.10). У момент проходження другої реакції, яка супроводжується і фазовими змінами, відбувається різке збільшення маси досліджуваного зразка, через збільшення його контактної поверхні з навколишнім середовищем внаслідок «розбухання» і збільшення пористості зразка.

Таблиця 3.3 – Фазовий склад зразків з сумішею порошоків Fe – 15 %Al і Fe – 25 % Al, після розмелювання в планетарному млині.

Склад	Фаза	Кількість фази, % (мас.)	Параметр ґратки а, нм
Fe–15%Al	Fe	83,18	2,8600
	Al	16,82	4,0490
Fe–25%Al	Fe	65,46	2,8600
	Al	26,10	—
	FeAl	8,44	2,9000

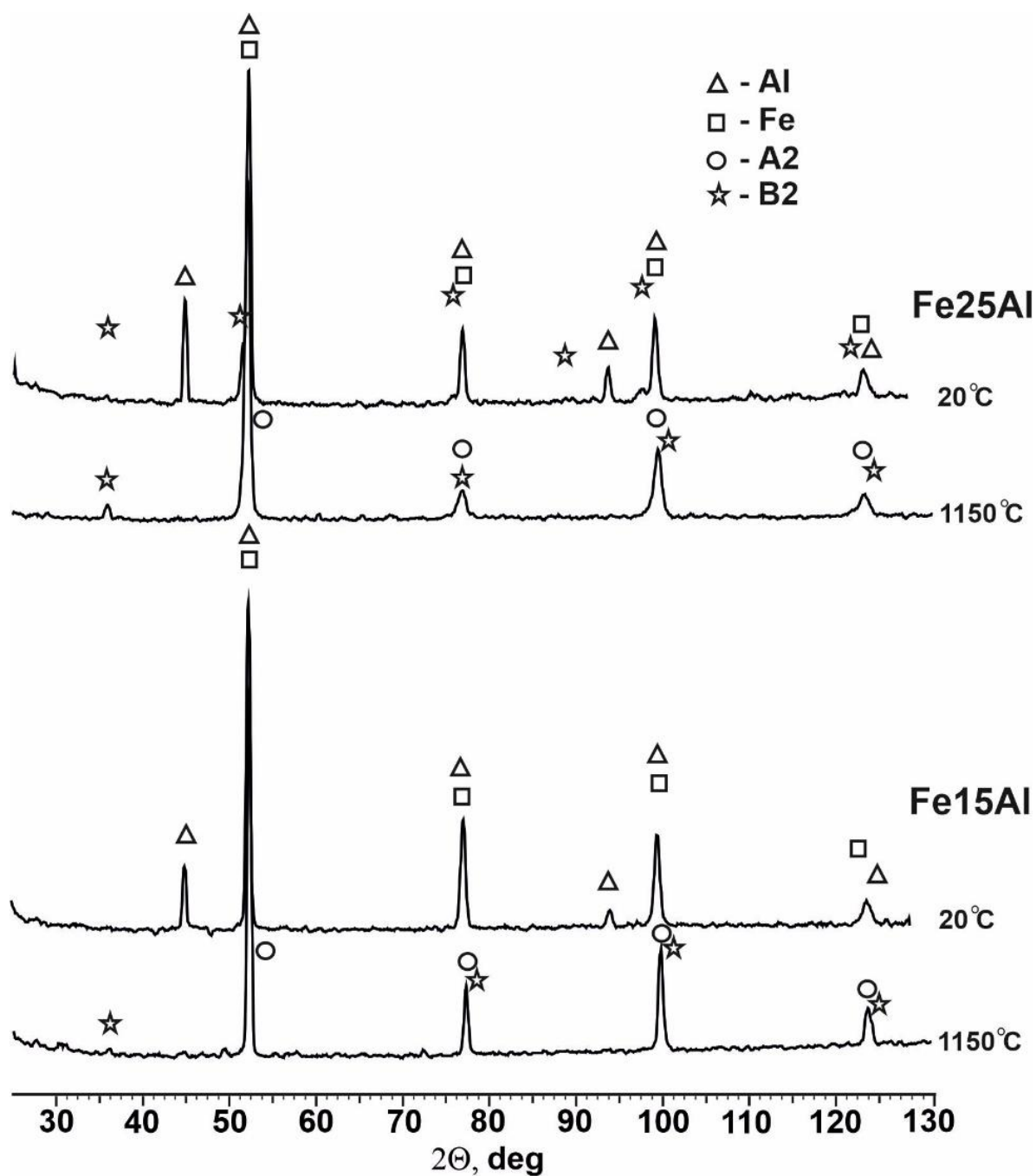


Рисунок 3.9 – Дифрактограми розмелених в планетарному млині вихідних сумішей порошоків Fe – 15 % Al і Fe – 25 % Al, а також після їх нагрівання при швидкості 10 °C/хв до температури 1150 °C з ізотермічною витримкою 20 хв

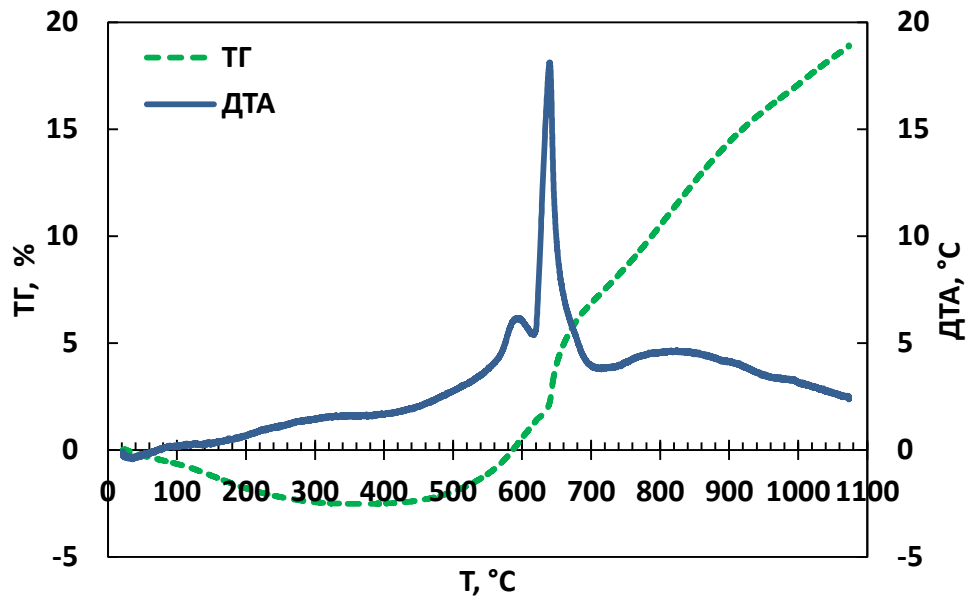
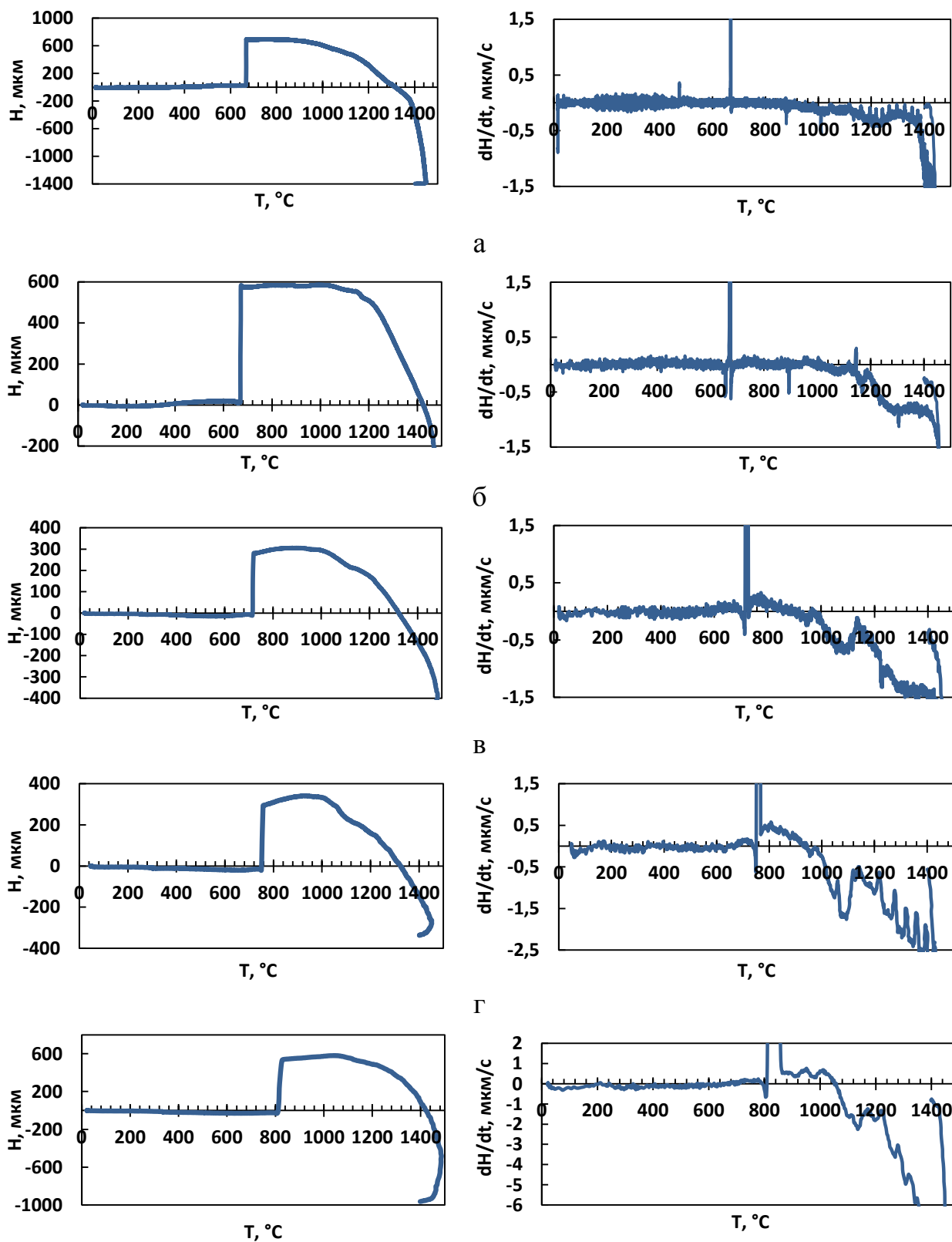


Рисунок 3.10 – Термічний аналіз (ДТА, ТГА) суміші порошків Fe – 15 % Al після інтенсивного розмелювання в планетарному млині при нагріванні зі швидкістю 10 °C/хв без ізотермічної витримки

3.4. Вплив синтезу інтерметалідних фаз в порошковій суміші Fe + Al при нагріванні на процес спікання

Вище показано, що при безперервному нагріванні суміші порошків Fe + Al через реакційну здатність такої суміші на першому етапі спостерігається «розбухання» і зростання пористості зразків, внаслідок теплового ефекту реакції алюмінію і заліза, що може бути корисно для отримання високопористих матеріалів, які використовуються для виробництва фільтрів, зокрема, для систем газифікації вугілля. Але для умов експлуатації матеріалів, де потрібні високі міцнісні характеристики, наявність пористості виключається, так як пора є дефектом структури, яка знижує ці властивості. Тому необхідне вивчення і розуміння питання подальшого спікання і усадки пористого тіла при підвищенні температури нагріву.



а – 10 °C/хв, б – 20 °C/хв, в – 45 °C/хв, г – 70 °C/хв, д – 150 °C/хв.

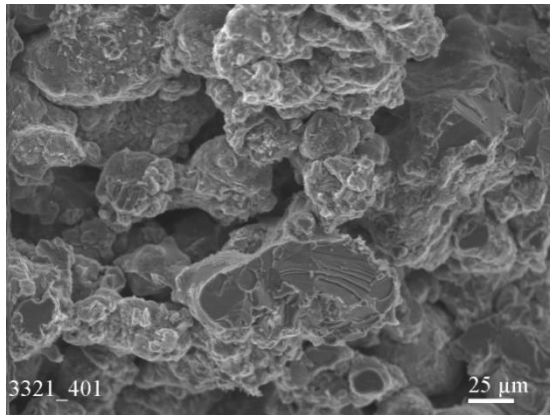
Рисунок 3.11 – Дилатограми стандартні (лівий стовпчик) та диференціальні (правий стовпчик) зразків Fe – 16 % Al при нагріванні з різними швидкостями

На рис. 3.11 представлені дані дилатометричного аналізу зразків з різною швидкістю нагрівання у вигляді звичайної і диференціальної дилатограми з яких видно, що зразки нагріваються і при температурі, близької до температури плавлення алюмінію відбувається різке (миттєве) зростання висоти зразків.

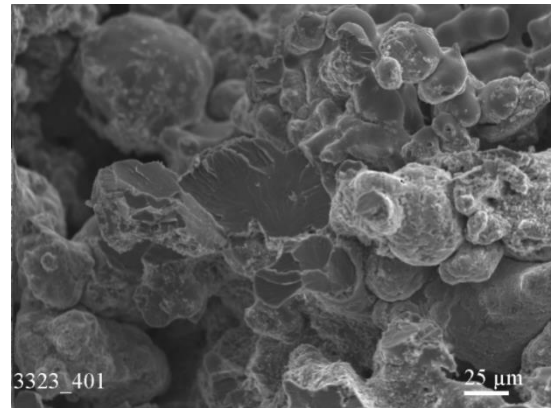
При подальшому підвищенні температури можна спостерігати вплив швидкості нагрівання на спікання зразків. Так, при швидкості 10 і 20 °C/хв після теплового вибуху і збільшення висоти зразка дилатограма показує горизонтальне плато до 900 °C, після чого починається невелика усадка зразка (лівий стовпець), яка інтенсифікується при температурі 1390 °C. А зі збільшенням швидкості нагрівання до 45 °C/хв і вище зразки показують подальше збільшення висоти, але з невеликою інтенсивністю, яке триває до температури 950–1000 °C, після чого відразу спостерігається зворотній процес – усадка. Під час усадки після досягнення температури нагрівання близькою 1100 °C, а також 1200 °C на стандартних дилатограмах спостерігаються деякі «всплески активності», які можна більш чітко виокремити на диференціальних дилатограмах (праві криві). Тобто можна припустити, при температурі 1100 °C відбуваються і завершуються фазові перетворення в порошковій системі Fe–Al, незалежно від швидкості нагрівання в досліджуваному діапазоні.

Так як в умовах неізотермічного спікання процес усадки порошкового зразка Fe – 16 % Al помітно активізується при температурі 1400 °C, то можна простежити можливість утворення контакту між частинками при спіканні алюмініду заліза до температури 1450 °C з різними швидкостями нагрівання. З рис. 3.12 випливає, що при швидкості нагрівання до 20 °C/хв між частинками можливе утворення міцного контакту, а руйнування відбувається як інтеркристалітно, так і транскристалітно, тобто утворена в результаті синтезу частинка алюмініду заліза стає більш крихким елементом структури, ніж границя між частинками (рис. 3.12 а, б). При високих швидкостях нагрівання руйнування відбувається по міжчастинковій поверхні, тобто

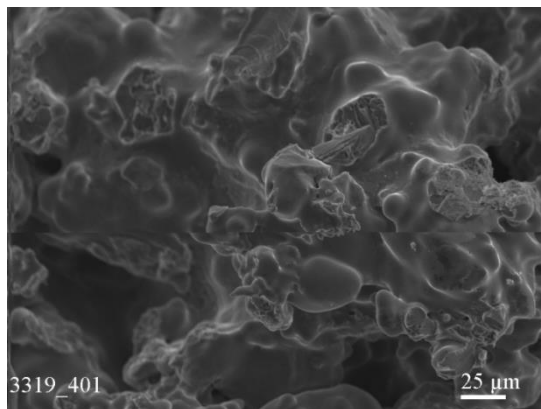
міцність зв'язку між частинками нижче міцності навіть великих частинок в алюмініді заліза, (рис. 3.12 в, г, д). Даний факт свідчить про те, що окрім температурного чинника для утворення якісного контакту між частинками необхідно враховувати і часовий чинник, який визначається дифузійними процесами в матеріалі.



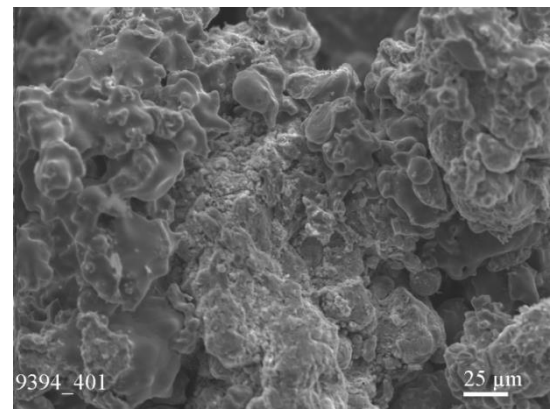
а



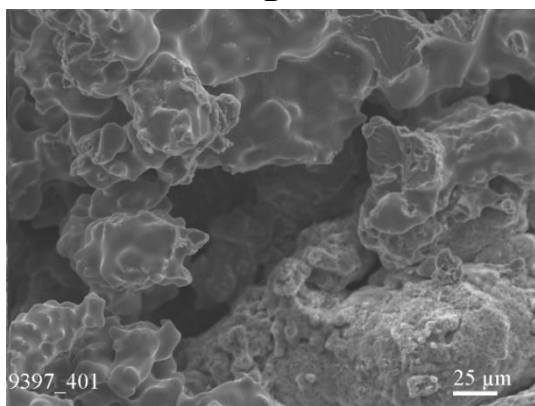
б



в



г



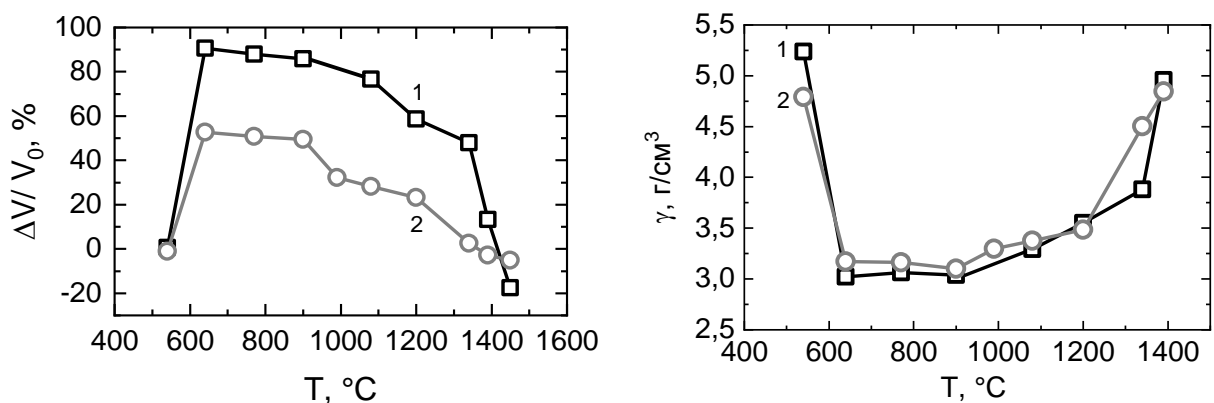
д

а – 7 °C/хв, б – 20 °C/хв, в – 45 °C/хв, г – 70 °C/хв, д – 150 °C/хв.

Рисунок 3.12 — Поверхня руйнування зразків Fe – 16 % Al після неізотермічного спікання при температурі 1450 °C з різними швидкостями нагрівання

У разі ізотермічного спікання порошкової заготовки Fe – 16% Al зі швидкістю 10 °C/хв побудована інтегральна крива залежності об'ємної усадки від температури нагадує дилатометричні криві для неізотермічного спікання з такою ж швидкістю. А саме, зразок при температурі 660 °C (в області температури плавлення алюмінію) показує стрибкоподібне збільшення лінійних розмірів (рис. 3.13) і, відповідно, об'єму і пористості. А при температурі 1000 °C спостерігається інтенсифікація процесу ущільнення зразків і при температурах вище 1390 °C відбувається різке збільшення усадки.

Крива усадки механоактивованої суміші порошоків Fe + 15% Al при ізотермічному спіканні в цілому подібна до суміші порошоків без застосування високоенергетичного розмелу (рис. 3.13, рис. 3.14), за винятком етапу інтенсивної усадки при високих температурах, що може бути пов'язано з утворенням оксидних фаз і плівок між частинками алюмініду заліза (кількість кисню в суміші після розмелювання збільшилася до 1,1%), що перешкоджає активному спіканню останніх.



а

б

1 – зразки з нерозмеленої суміші; 2 – зразки з суміші після розмелювання в планетарному млині

Рисунок 3.13 – Залежність об'ємної усадки (а) і густини (б) зразків від температури спікання

Розглянутий характер закономірностей об'ємних змін зразків при їх нагріванні пояснюється конкуруючим впливом процесів, які одночасно протікають в об'ємі останніх. В низькотемпературній області розпушення матеріалу обумовлено проявом ефектів Френкеля та Кіркендала, що передбачають утворення в процесі спікання вторинної пористості внаслідок відмінності коефіцієнтів взаємної гетеродифузії складових сплаву, а також підвищеної реакційної здатності алюмінію, коли спікання відбувається в області температур плавлення алюмінію. Об'ємне зростання зразків може відбуватися також в результаті фазових перетворень, що супроводжуються формуванням в процесі нагрівання інтерметалідних фаз.

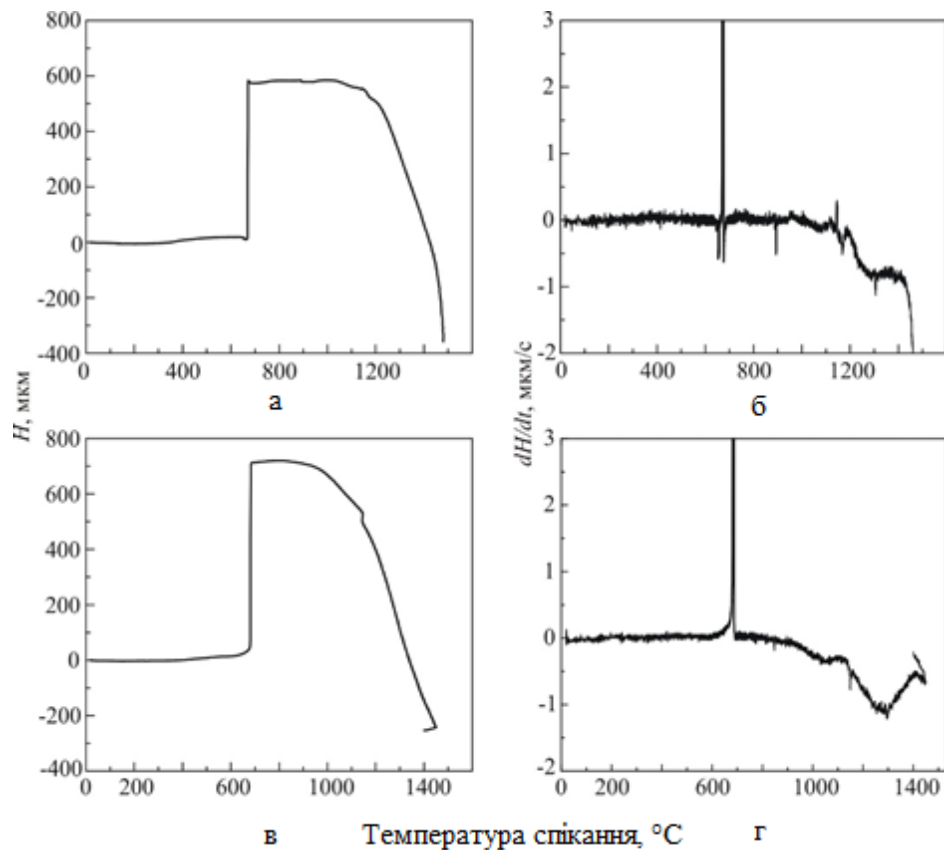


Рисунок 3.14 – Результати дилатометричного аналізу зразків Fe – 15 % Al: стандартна (а, в) і диференціальна (б, г) дилатограма для нерозмеленої (а, б) і розмеленої (в, г) суміші

З підвищенням температури спікання переважаючими ефектами, що впливають на об'ємні зміни, стають ефекти, котрі засновані на впливі

рушійних сил, що сприяють ущільненню пористого тіла і обумовлених як проявом поверхневих ефектів (лапласових сил), так і дифузійних транспортних механізмів, які інтенсифікуються при високих температурах в зв'язку з високою рухливістю атомів.

Очевидно, що розділення на стадії по температурі умовне, оскільки зазначені механізми, що впливають на об'ємні зміни зразків, можуть діяти одночасно.

Порівняльний аналіз характеру залежності об'ємних змін зразків від температури спікання показав, що зразки, отримані з розмелених сумішей, характеризуються помітно меншим розущільненням (розпушенням) в низькотемпературній області (600–900 °C) (рис. 3.13, а), ніж зразки, отримані з нерозмелених порошкових сумішей.

Для пояснення зазначеного ефекту слід взяти до уваги, що внаслідок специфічної пластинчастої морфології частинок суміші після розмелювання в планетарному млині, а також високого ступеня наклепу частинок, що набувається в результаті розмелу, початкова щільність зразків, одержаних з розмеленої суміші (4,6–4,8 г/см³) істотно нижче щільності зразків, спресованих з нерозмеленої суміші (5,5–5,7 г/см³). Ця різниця в початковій щільності заготовок нівелюється в процесі реакційного спікання, після якого щільність зразків, виготовлених з нерозмеленої і розмеленої сумішей і спечених при однакових температурах, відрізняються незначно (рис. 3.13, б).

3.5 Висновки за розділом 3

1. Показано, що при відносно низьких швидкостях нагрівання суміші порошоків заліза і алюмінію (10 °C/хв) відбувається дві екзотермічні реакції. Причому перша реакція – твердофазного утворення інтерметалідних фаз, а друга реакція відбувається в області температур плавлення алюмінію, де утворюються більш високотемпературні фази (FeAl). Застосування тривалої ізотермічної витримки в області між першою і другою реакціями дозволяє

синтезуватися високотемпературній фазі (FeAl), тобто до проходження теплового вибуху.

2. При високошвидкісному нагріванні (понад 200 °C/хв) спостерігається поєднання двох реакцій в одну, яка проходить не нижче температури плавлення алюмінію. При високошвидкісному нагріванні з ізотермічною витримкою при температурі 750 °C відбувається утворення високотемпературної фази B2 (FeAl).

3. Незалежно від швидкості нагрівання при температурі 950 °C (1100 °C) структура матеріалу складається з однорідного за фазовим складом неупорядкованого пересиченого твердого розчину алюмінію в ОЦК залізі (типу A2).

4. Показано, що при нагріванні суміші порошків після проходження теплового вибуху при низьких температурах (660 °C) і з подальшим нагріванням в області температури 1100 °C спостерігаються фазові перетворення, що більш помітно для швидкісних режимів нагрівання.

5. В результаті розмелювання суміші елементарних порошків (механоактивації) утворюється високотемпературна фаза (FeAl).

6. Нагрівання спресованих зразків з порошкових сумішей Fe + Al, внаслідок високої екзотермічності реакції взаємодії елементів суміші, супроводжується різким зростанням об'єму останніх, з подальшим збільшенням щільності з ростом температури спікання від 950 °C. Стрімка усадка до щільного стану відбувається вище температур 1350–1400 °C.

РОЗДІЛ 4
СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІДУ
ЗАЛІЗА СКЛАДУ Fe_3Al , ОТРИМАНОГО СПІКАННЯМ,
ІМПУЛЬСНИМ ГАРЯЧИМ ПРЕСУВАННЯМ І ГАРЯЧИМ
ШТАМПУВАННЯМ ПРИ РІЗНИХ ТЕМПЕРАТУРАХ ТА ВПЛИВ
НАСТУПНОЇ ТЕРМООБРОБКИ НА ВЛАСТИВОСТІ УЩІЛЬНЕНИХ
ЗРАЗКІВ

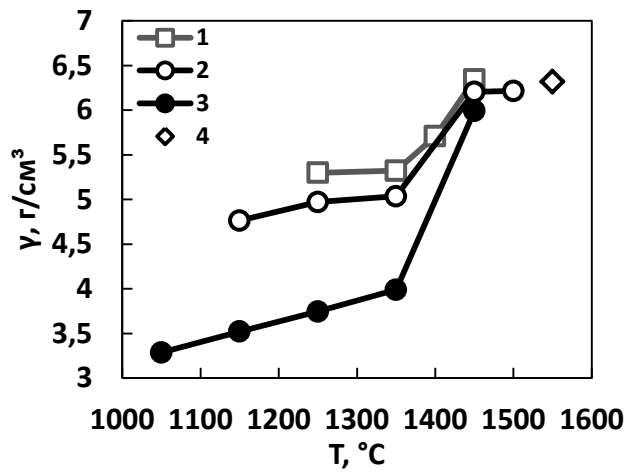
В даному розділі розглянуто вплив температурно-кінетичних умов консолідації порошкових тіл системи Fe + Al на структуроутворення і зміну фізико-механічних характеристик. Консолідацію пористих порошкових тіл здійснювали традиційним спіканням в вакуумі, а також з використанням технологій, заснованих на прикладанні до пористого тіла зовнішнього тиску— імпульсне гаряче пресування в вакуумі і гаряче штампування в звичайних умовах. Показано вплив механоактивації і диспергування порошкових сумішей Fe-Al на ущільнення пористих тіл, механічні властивості і зміни в структурі матеріалу. Розглянуто вплив фізико-хімічних чинників, які зумовлюють складний характер зміни фазового складу, а також технологічних факторів, які зумовлюють еволюцію порового простору на стан і якість границь між частинками, і міцність матеріалу в цілому. Отримані знання покладені в основу вибору оптимальних технологічних режимів виготовлення якісних порошкових виробів із сумішей елементарних порошків для проведення випробувань на службові і функціональні властивості, розглянутих в наступних розділах.

4.1 Вплив механоактивації на особливості спікання порошкових сумішей системи Fe-14%Al

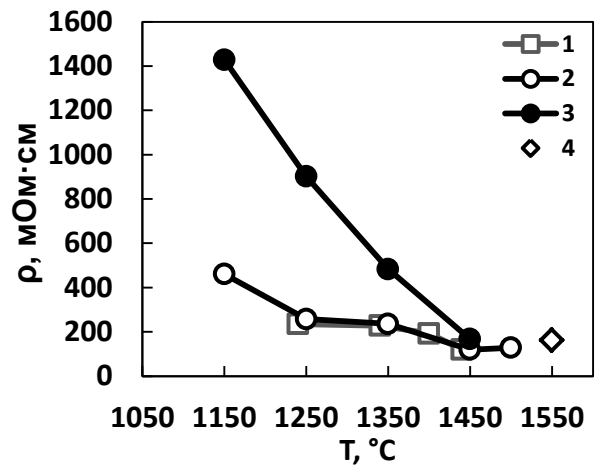
4.1.1 Структура і властивості алюмініду заліза, отриманого спіканням з сумішей порошоків Fe-14%Al і Fe-16%Al

У попередньому розділі було показано, як відбувається зміна розміру зразків і зростання їх пористості під час нагрівання суміші порошоків заліза і алюмінію, тобто розбухання відбувається під час екзотермічної реакції, в інтервалі температур 700 – 850 °C щільність зразків залишається практично незмінною, а при температурах 900–1100 °C щільність починає підвищуватися (рис. 3.13). Причому при температурах 1050–1350 °C спостерігається лінійне зростання щільності (рис. 4.1 а, крива 3), а після досягнення високих температур відбувається різке ущільнення. Таким чином, пористість від максимального значення 45% (спікання при 600 °C) зменшується до 8% (при 1450 °C), а міцність при вигині складає 600 МПа (рис. 4.1 в, крива 3).

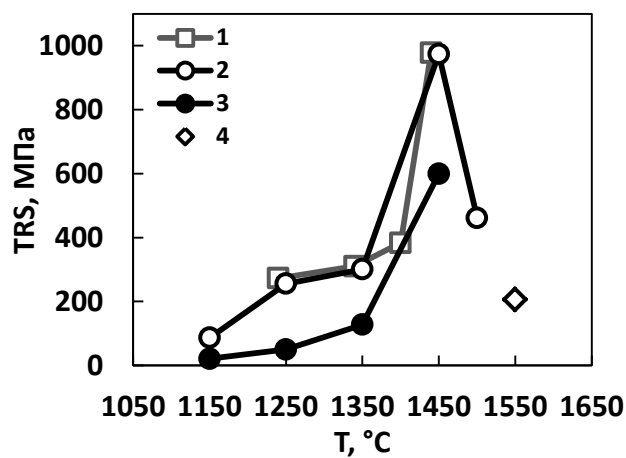
Для подальшого підвищення щільності і міцності зразків була введена додаткова технологічна операція - допресовка при нормальних умовах спечених при 1050 °C зразків Fe-14% Al і Fe-16% Al до пористості 20-25%. Повторне спікання зразків Fe-14% Al і Fe-16% Al показує, що спочатку в інтервалі температур 1250–1350 °C відбувається незначне ущільнення, а після досягнення високих температур (1390 °C) – різке (рис.4.1 а, криві 1 і 2). При температурі 1450 °C пористість не перевищувала 5%, а фазовий склад всіх повторно спечених зразків – неупорядкований твердий розчин алюмінію в залізі (A2). Аргонно-дуговий переплав алюмініду Fe-16%Al показав аналогічну зі спеченими зразками щільність (рис. 4.1 а, крива 4).



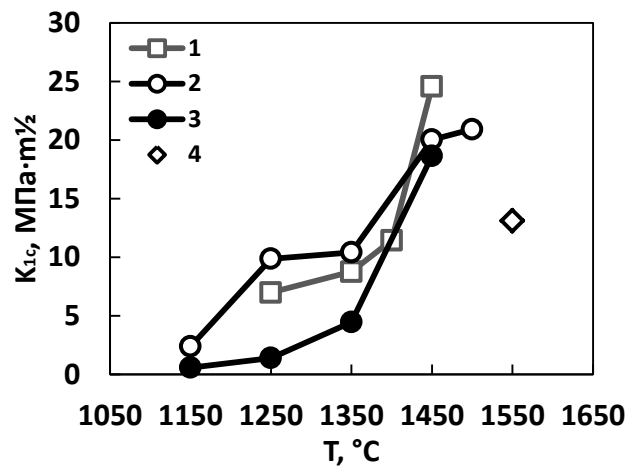
а



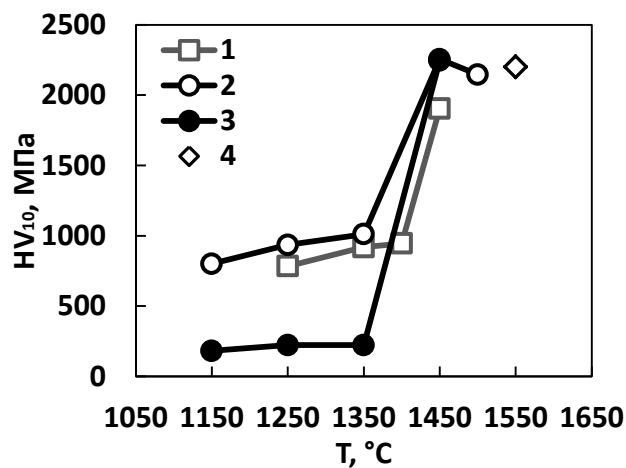
б



в



г



1 – Fe-14% Al спечений після синтезу і допресовки, 2 – Fe-16% Al

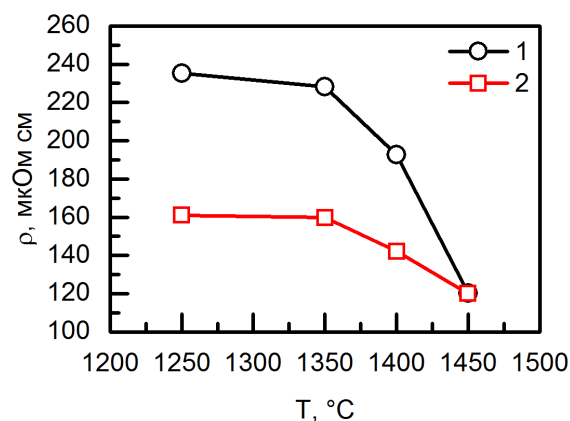
спечений після синтезу і допресовки, 3 – Fe-16% Al спечений за один етап без допресовки, 4 – аргонно-дуговий переплав порошкової суміші Fe-16% Al

Рисунок 4.1 — Фізико-механічні властивості алюмінідів заліза Fe-14%Al і Fe-16% Al після спікання в вакуумі

При оцінці основних структурних параметрів спечених матеріалів однією з важливих характеристик поряд з пористістю є якість міжзеренної границі, що характеризує, зокрема, ступінь міжчастинкової взаємодії в спеченому матеріалі. Одним з непрямих показників, що дозволяють оцінити стан границь в матеріалі є питомий електроопір. Оцінка характеру залежності питомого електроопору спеченого алюмініду заліза від температури спікання (рис. 4.1 б) вказує на очікуване падіння значень електроопору з підвищенням температури спікання, що добре узгоджується із залежністю, яка описує підвищення щільності (i , відповідно, зниження пористості) від температури спікання (рис. 3.13, 4.1). Однак, звертає на себе увагу те, що експериментально отримані дані для значень електроопору зразків, спечених при більш низьких температурах (1250–1400 °С) помітно перевищують відповідні значення, отримані з теоретичної залежності електроопору пористого зразка ρ_p від пористості θ , запропонованої В. В. Скороходом [138], (рис 4.2):

$$\rho_p = \rho_0 / (1 - 1,5\theta), \quad 4.1$$

де ρ_0 – електроопір зразка з аналогічного матеріалу з нульовою пористістю.

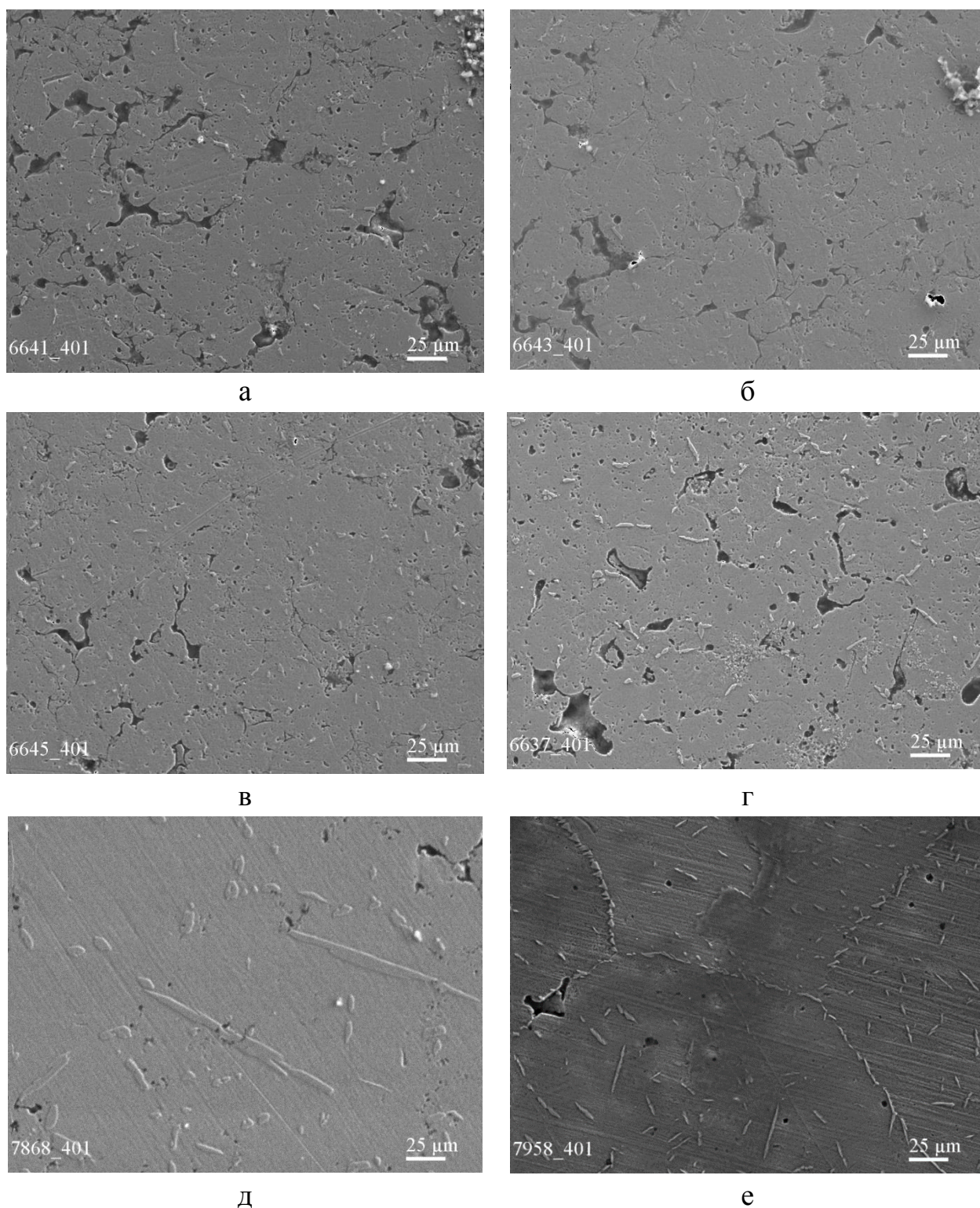


1 – експеримент, 2 – розрахунок за теоретичною залежністю (4.1)

Рисунок 4.2 — Залежність питомого електроопору алюмініду заліза Fe-14% Al від температури спікання

Можна зробити припущення, що таке помітне відхилення від теоретичних даних пояснюється наявністю в структурі матеріалу значної кількості плоских дефектів у вигляді міжчастинкових пор і домішкових фаз (оксиди, карбіди та ін.) [139, 140]. Однак їх присутність перешкоджає утворенню досконалого електричного і механічного контакту [141, 142]. З підвищенням температури спікання поряд зі зниженням рівня пористості зменшується також і кількість таких дефектів, про що свідчать результати структурних досліджень (рис. 4.3). Очевидно, що в процесі спікання відбувається поліпшення якості міжчастинкових границь, зменшення їх сумарної протяжності, укрупнення частинок і коалесценція дрібних пор в великі. Всі ці фактори сприяють зменшенню електроопору алюмініду.

Зазначені структурні особливості алюмініду заліза, спеченого при різних температурах, зумовлюють механічну поведінку зразків. Міцність на вигин і тріщиностійкість досліджуваних алюмінідів різко збільшується після спікання при 1450 °С (рис. 4.1 в, г). Очевидно, що підвищення цих характеристик обумовлено зменшенням кількості площинних дефектів з утворенням міцного міжчастинкового механічного контакту, аж до утворення досконалого (фізичного) контакту на колишній границі між порошинками. Проте, подальше підвищення температури спікання до 1500 °С і, у випадку аргонно-дугового переплаву, спостерігається різке зниження міцності при вигині, що пов'язано з помітним укрупненням структури (рис. 4.1 в, рис. 4.3 д, е).

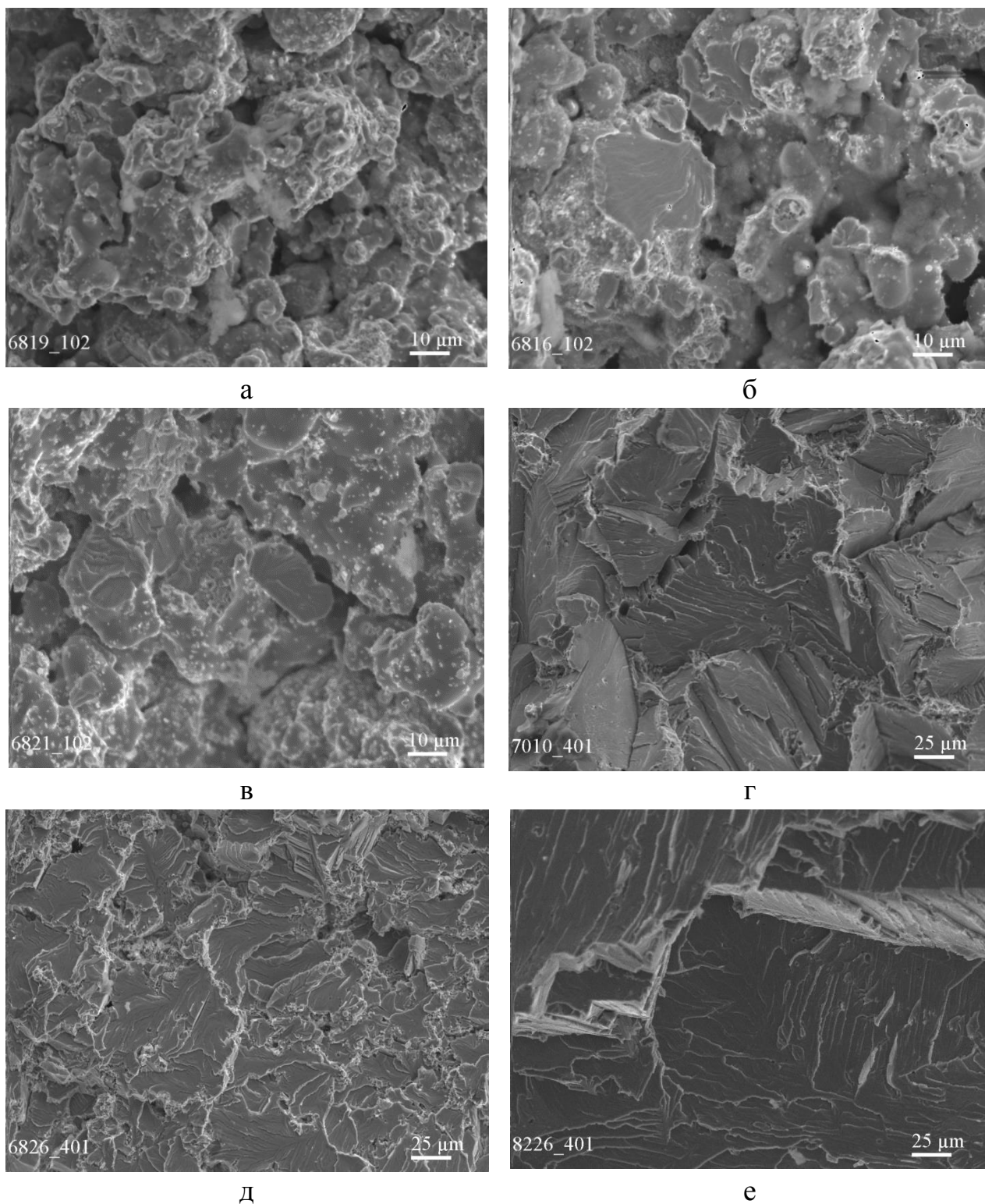


Fe-14Al: а – 1250 °С, б – 1350 °С, в – 1400 °С, г – 1450 °С; Fe-16Al: д – 1500°С, е – переплав

Рисунок 4.3 — Структура зразків із алюмініду заліза, спеченого при різних температурах

Підвищення рівня міцності і тріщиностійкості з ростом температури спікання супроводжується зміною механізму руйнування від міжчастинкового при температурі спікання до 1250 °С до транскристалітного для зразків, спечених при 1450 °С (рис. 4.4). При більш низьких температурах спікання закриття площинних пор не призводить до створення якісного контакту між частинками через наявність домішок і крихких продуктів реакції в області границь розділу. Як наслідок, тріщині енергетично вигідно поширюватися по слабким міжчастинковим границям. По мірі формування досконалих міжчастинкових границь при високих температурах спікання поліпшується якість границь за рахунок їх перекристалізації і коагуляції домішок. При цьому енергія, необхідна для міжчастинкового руйнування, підвищується, і тріщині стає вигідніше поширюватися по прямолінійній траєкторії через тіло зерен.

Також необхідно зазначити, що в разі спікання алюмінідів вище 1200 °С на границях між частинками утворюються карбідні частинки $Fe_{2,9}Al_{1,1}C_{0,7}$ (табл. 4.1), які з підвищенням температури спікання при перекристалізації границь переходять в тіло зерна (світлі включення на рис. 4.3 в-д). А в разі переплаву, карбідні частинки у великій кількості кристалізуються і залишаються на границях сильно збільшених зерен (рис. 4.3 е). Саме наявність карбідної сітки на границях зерен алюмініду, отриманого переплавом, є основною причиною його підвищеної крихкості і низької тріщиностійкості (рис. 4.1 г).



Fe-14Al: а – 1250 °С, б – 1350 °С, в – 1400 °С; Fe-16Al: г – 1450 °С,
д – 1500 °С, е – переплав.

Рисунок 4.4 — Поверхня руйнування зразків алюмініду заліза, спеченого при різних температурах

Таблиця 4.1 — Локальний мікроспектральний аналіз алюмініду заліза Fe-16%Al, спеченого при різних температурах

Склад	Температура спікання, °С	Елемент, ваг.%			Елемент, ат.%		
		Al	Fe	C	Al	Fe	C
Fe-14Al	1050	12,9705	87,0295	–	23,5753	76,4247	–
Fe-14Al	1250	13,2044	86,7956	–	23,9478	76,0522	–
Fe-14Al	1450	13,0345	86,9655	–	23,6774	76,3226	–
Fe-16Al	1250	15,6998	84,3002	–	27,8227	72,1773	–
Fe-16Al	1450	15,6382	84,3618	–	27,7293	72,2707	–
Fe-16Al	1500	Зерно					
		13,5228	86,4772	–	24,4523	75,5477	–
		Включення					
		12,7384	83,1820	4,0796	20,5158	64,7246	14,7596

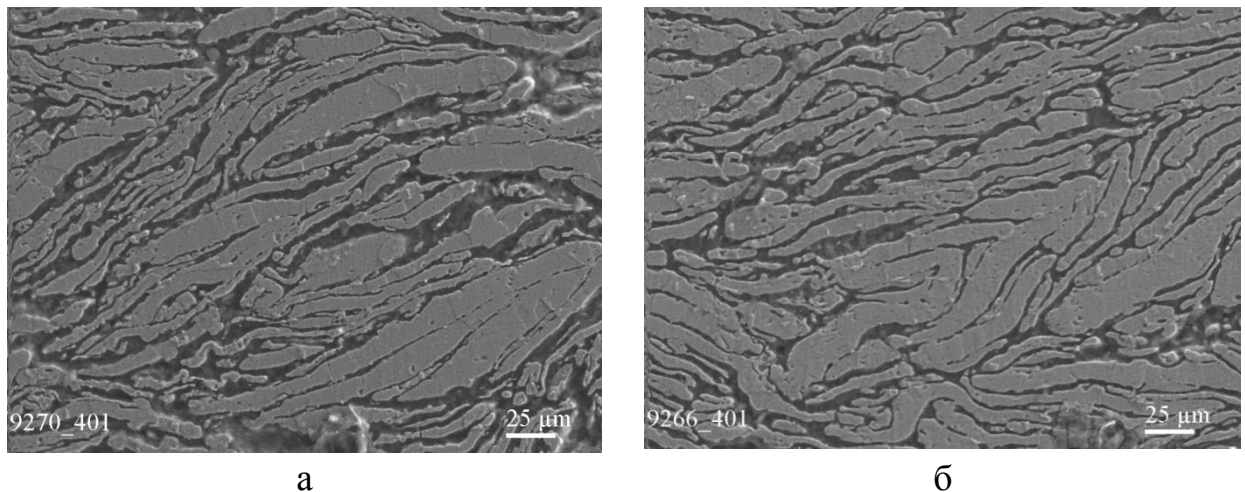
4.1.2 Структура і властивості алюмініду заліза, отриманого спіканням з механоактивованої суміші порошків Fe–15% Al

Спікання розмеленої або механоактивованої суміші порошків Fe–15%Al після синтезу і допресовки при температурах 1350 і 1450 °С показало низьку щільність (табл. 4.2), що помітно відрізняється від щільності вихідних неактивованих сумішей порошків (6,35 г/см³).

Таблиця 4.2 — Фізико-механічні властивості механоактивованої суміші Fe-15%Al після спікання при різних температурах

Температура спікання, °С	Щільність Fe-15%Al, г/см ³	Питомий електроопір, мкОм·см	Міцність на вигин, МПа
1350	5,53	642	36
1450	5,63	399	102

Аналіз структури спечених зразків з активованої суміші показав, що структура сформована істотно анізотропними зернами, поздовжня вісь яких розташована перпендикулярно напрямку зусилля пресування (рис. 4.5).



а – 1350 °С, б – 1450 °С

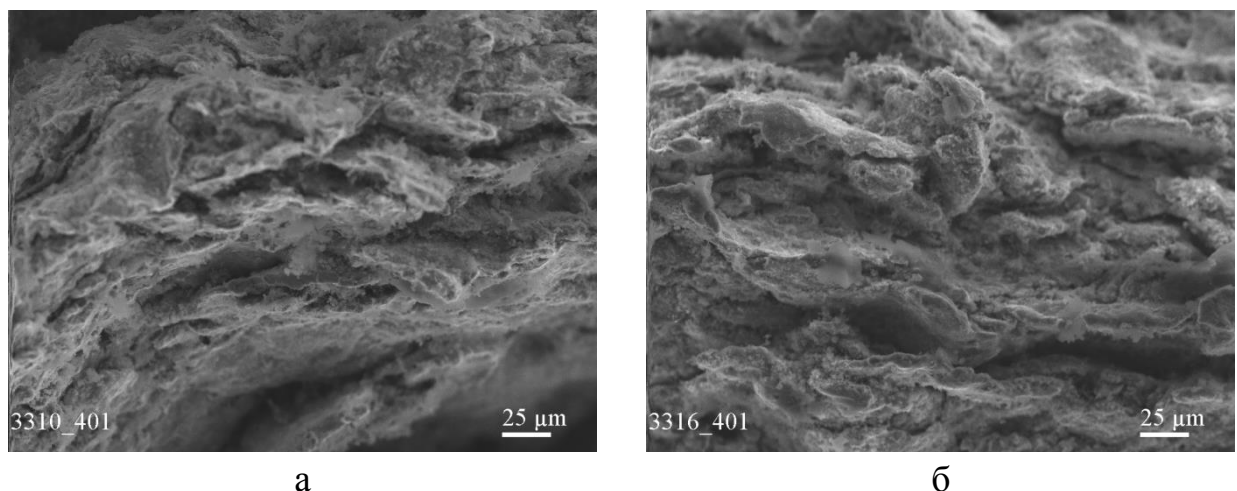
Рисунок 4.5 — Структура спечених зразків з розмеленої в планетарному млині суміші Fe–15%Al

Такого роду структурні особливості спечених інтерметалідів, отриманих з розмелених порошкових сумішей, а також підвищений вміст кисню в суміші, що призводить до утворення оксидних фаз, обумовлюють помітне зниження якості межзерених границь і механічних характеристик сплавів (табл. 4.2, табл. 4.3).

Таблиця 4.3 — Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз зразків механоактивованої суміші Fe–15%Al після спікання при температурах 1350 °C і 1450 °C

Фаза	Елемент, мас.%			Елемент, ат.%		
	Al	Fe	O	Al	Fe	O
Fe ₃ Al	13,2453	86,7547		23,7423	76,2577	
Fe ₂ AlO ₄	31,5421	34,1761	34,2818	29,7583	15,6045	54,6371
Оксид 1	43,0012	13,2245	43,7743	34,9002	5,1856	59,9142
Оксид 2	40,2483	17,3378	42,4139	33,4979	6,9715	59,5306

Настільки низькі значення міцності відображаються також характерними особливостями структури зламу розглянутих сплавів, для яких властиво міжчастинковий характер руйнування (рис. 4.6).



а – 1350 °C, б – 1450 °C

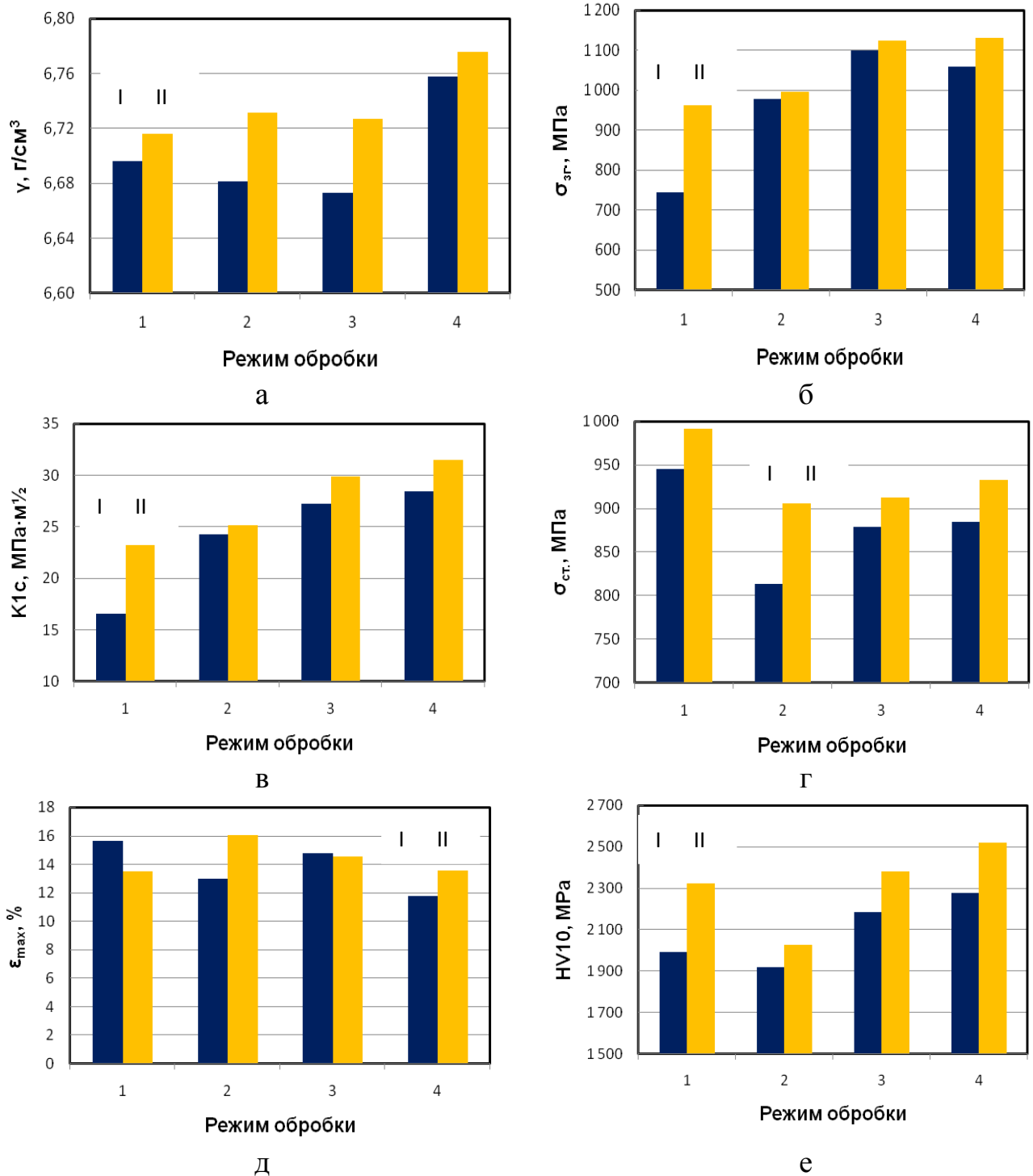
Рисунок 4.6 — Фрактограма зразків, спечених з механоактивованої суміші Fe–15%Al при різних температурах спікання

Приймаючи до уваги незадовільні властивості інтерметалідів, отриманих після розмелювання порошкових сумішей з наступним їх пресуванням і спіканням, для підвищення щільності зразків, якості основних структурних параметрів і фізико-механічних властивостей сплавів була використана альтернативна технологія із застосуванням методу імпульсного гарячого пресування (ІГП) [143,144].

4.2 Імпульсне гаряче пресування (ІГП) пресовок з вихідної та розмеленої порошкових сумішей

4.2.1 Вплив ІГП і термобробки ущільненого алюмініду заліза на структуру і властивості сплаву

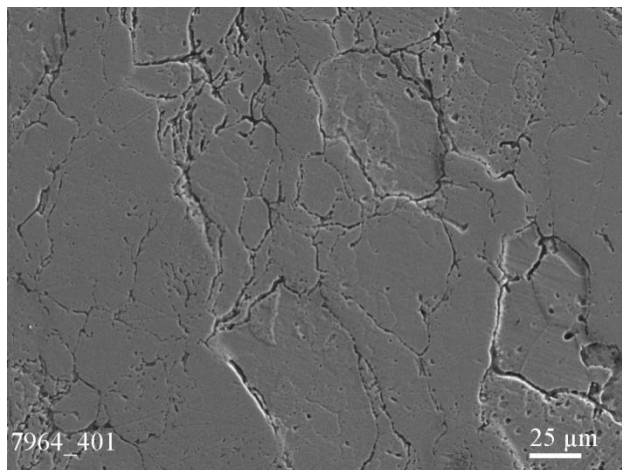
Після використання методу імпульсного гарячого пресування для ущільнення порошкової суміші Fe–14%Al, в якій при нагріванні зі швидкістю 10 °C/хв відбувалися процеси синтезу алюмінідних фаз, оцінка значень густини γ отриманих зразків показала, що застосування зовнішнього тиску забезпечило їх ущільнення до густини, близької до теоретичної (рис. 4.7, а). При цьому, густина зразків, які спресовані при 1150 °C дещо вища, ніж після пресування при 1050 °C. Відпал зразків при 1250 та 1350 °C практично не змінив значення їх густини, тоді як збільшення температури відпалу до 1450 °C сприяє доущільненню зразків до практично безпористого стану.



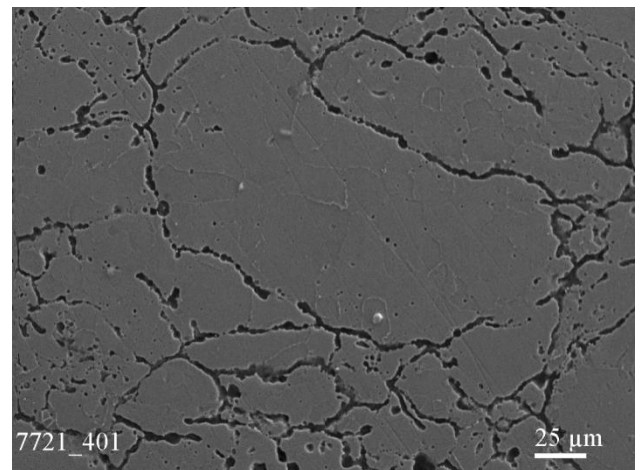
1 – ІГП зразків, 2 – відпал зразків 1 при 1250 °С протягом 60 хв,
 3 – відпал зразків 1 при 1350 °С протягом 20 хв, 4 - відпал зразків 1 при
 1450 °С протягом 20 хв

Рисунок 4.7 — Залежність механічних характеристик зразків, отриманих імпульсним гарячим пресуванням при температурах 1050 °С (I – синій) та 1150 °С (II - жовтий) від режимів їх подальшої термічної обробки

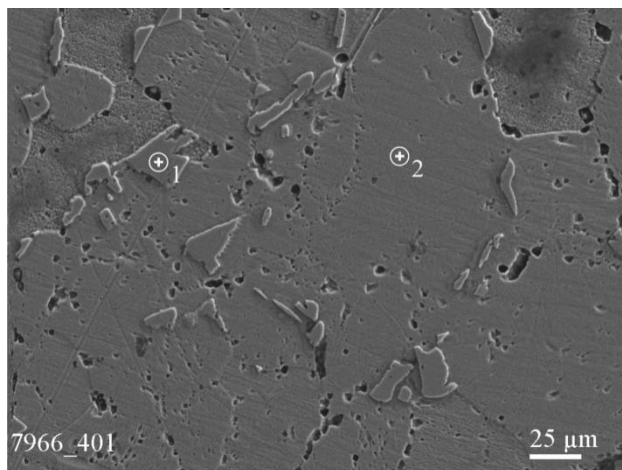
Особливістю структури інтерметалідів після ІГП є наявність чітко вираженого міжзеренного прошарку (рис. 4.8, а) товщина якого дещо збільшується у зразків, що ущільнювалися при температурі 1150 °С (рис. 4.8, б). В склад цього прошарку можуть входити пласкі пори, скупчення різного роду неметалічних включень, домішкових атомів і оксидних фаз. Згідно даних наведених в [145] прошарок складається з оксидних фаз близьких до оксиду алюмінію Al_2O_3 або шпінелі $FeAl_2O_4$.



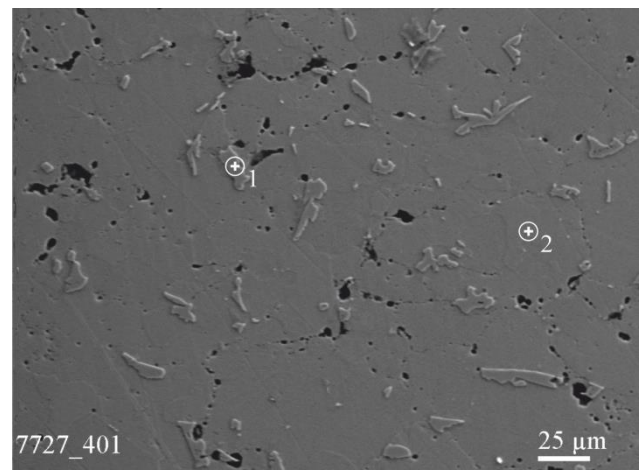
а



б



в



г

а – ІГП при 1050 °С, б – ІГП при 1150 °С, в – ІГП при 1050 °С та відпал при 1250 °С, г – ІГП при 1050 °С та відпал при 1350 °С.

Рисунок 4.8 — Структура зразків порошкового інтерметаліду Fe–14%Al після ІГП і відпалу при різних температурах

Подальший відпал гарячепресованих зразків призводить до деякого укрупнення структури, а також до помітного підвищення ступеня міжчастинкового зрощування в матеріалі: суцільна сітка крихкого міжзеренного прошарку в гарячепресованому інтерметаліді після відпалу при 1250 °С перетворюється переважним чином в розривну (рис. 4.8, в), а при підвищенні температури відпалу до 1350 °С зазначений прошарок значною мірою зникає і відбувається помітна коагуляція пор та неметалевих включень (рис. 4.8, г).

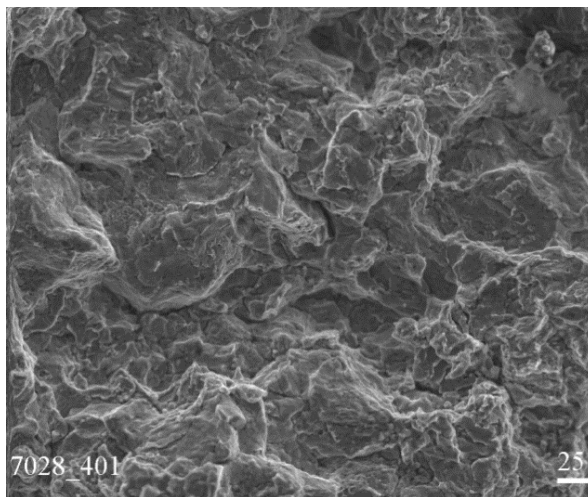
Результати локального мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 4.4, рис. 4.8) свідчать про практично рівномірний розподіл заліза і алюмінію по перетину зразка вже на стадії динамічного удару. Виділення другої фази ідентифікуються як карбід $Fe_{2,9}Al_{1,1}C_{0,7}$, що узгоджується з даними рентгенофазового аналізу (розділ 3, рис. 3.4).

Таблиця 4.4 — Локальний рентгеноспектральний аналіз зразків інтерметаліду Fe – 14 % Al після ІГП та термообробки за різними режимами

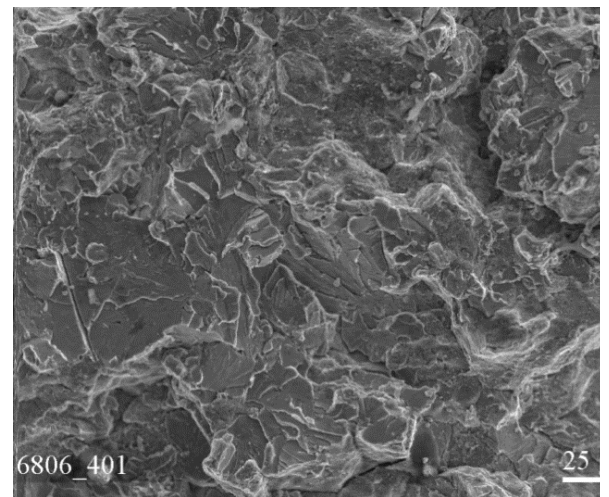
Температура імпульсного гарячого пресування, °С		Вміст елементів, % (ат.)		
		Al	Fe	C
ІГП при 1050 °С		26,29	73,71	–
ІГП при 1150 °С		25,40	74,60	–
ІГП при 1050 °С + відпал при 1250 °С	Спектр 1	20,03	66,90	13,07
	Спектр 2	25,39	74,61	
ІГП при 1050 °С + відпал при 1350 °С	Спектр 1	20,52	64,72	14,76
	Спектр 2	24,14	75,86	

Такі структурні стани зразків, що отримано за різними технологічними режимами, зумовлюють і характер механізму руйнування останніх. Так, після ІГП зразки руйнуються переважно по міжчастинковим границям внаслідок існування значної кількості площинних пор і слабких міжчастинкових

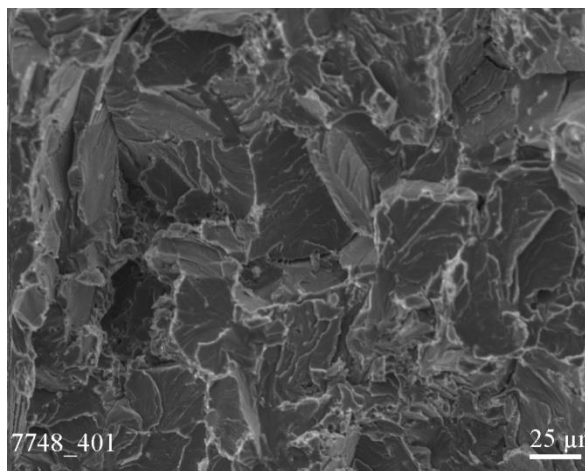
контактів (рис. 4.9, а, б). Після відпалу при 1250 °С характер руйнування змішаний, однак великі міжчастинкові включення все одно служать джерелом зародження крихких тріщин. При підвищенні температури відпалу до 1350 °С і вище – руйнування, значною мірою, транскристалітне, що свідчить про несуттєвий вплив зернограничних дефектів матеріалу з таким структурним станом на основні механічні характеристики.



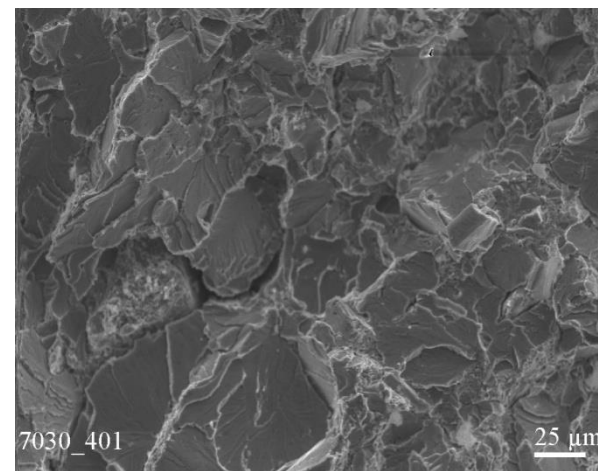
а



б



в



г

а – ІГП при 1050 °С, б – ІГП при 1150 °С, в – ІГП при 1050 °С та відпал при 1250 °С, г – ІГП при 1050 °С та відпал при 1350 °С

Рисунок 4.9 — Поверхня руйнування зразків порошкового інтерметаліду Fe –14%Al після ІГП і відпалу при різних температурах

Особливості структури зразків інтерметалідів, які отримано за різними технологічними схемами, досить добре корелюють з результатами оцінки основних механічних характеристик останніх (рис. 4.7). Так, зокрема, значення міцності на вигин та тріщиностійкості (рис. 4.7, б, в) збільшуються при використанні додаткового відпалу гарячепресованих зразків, а також в разі підвищенні температури термообробки до 1350–1450 °С у порівнянні з невідпаленими та відпаленими при 1250 °С зразками. При цьому, вказані характеристики зразків, які отримано імпульсним гарячим пресуванням при 1150 °С дещо перевищують аналогічні значення інтерметалідів, що ущільнювалися при 1050 °С.

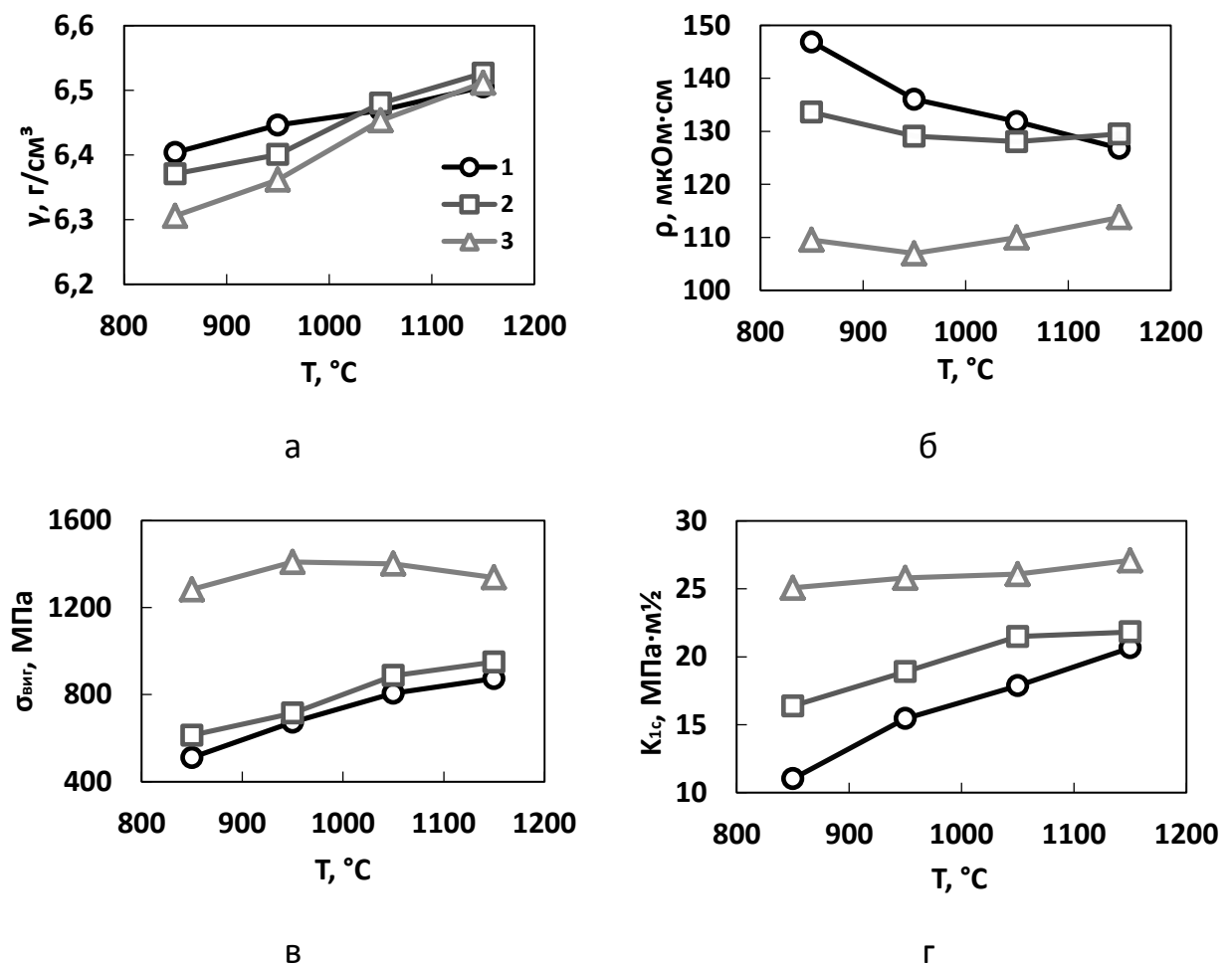
Відзначена закономірність змінюється для механічних характеристик матеріалу, які нечутливі до якості міжзеренних контактів. Так, при випробуваннях на стиснення найвищими значеннями міцності відзначаються гарячепресовані зразки, які не піддавалися наступному відпалу (рис. 4.7, г). При цьому пластичність інтерметалідів при випробуванні на стиснення практично не залежить від режимів отримання та знаходиться на рівні 12–15 % (рис. 4.7, д).

Зазначені відмінності, очевидно, обумовлені істотно меншим впливом пористості матеріалу і якості міжзеренних границь на величину опору деформації при стисненні в порівнянні з розтягуванням (що виявляється в нижніх шарах зразка при випробуванні на вигин), що підтверджується також результатами теоретичних розробок, наведених зокрема, в роботі [146].

Несуттєва залежність від якості міжзеренних контактів обумовлює також незначний вплив режимів виготовлення інтерметалідів на характеристики твердості (рис. 4.7, е). Деяке зниження твердості зразків після відпалу при 1250 °С відбувається внаслідок зняття внутрішніх напружень, а зростання твердості після відпалу при 1350–1450 °С пояснюється підвищенням густини останніх.

4.2.2 Вплив ІГП і термообробки ущільненого алюмініду заліза з механоактивованої суміші порошків Fe-15%Al на структуру і властивості зразків

Ущільнення методом ІГП зразків механоактивованої суміші Fe-15% Al, в яких здійснювався синтез алюмініду заліза під час нагрівання зразків зі швидкістю 10 °C/хв до температури ударної дії, очікувано сприяє значному підвищенню щільності сплавів до значень 6,4–6,5 г/см³ (рис. 4.10, а) у порівнянні зі спеченими сплавами аналогічного складу ~ 5 г/см³, (табл. 4.2).



1 – ІГП; 2 – відпал при 1350 °C після ІГП; 3 – відпал при 1450 °C після ІГП

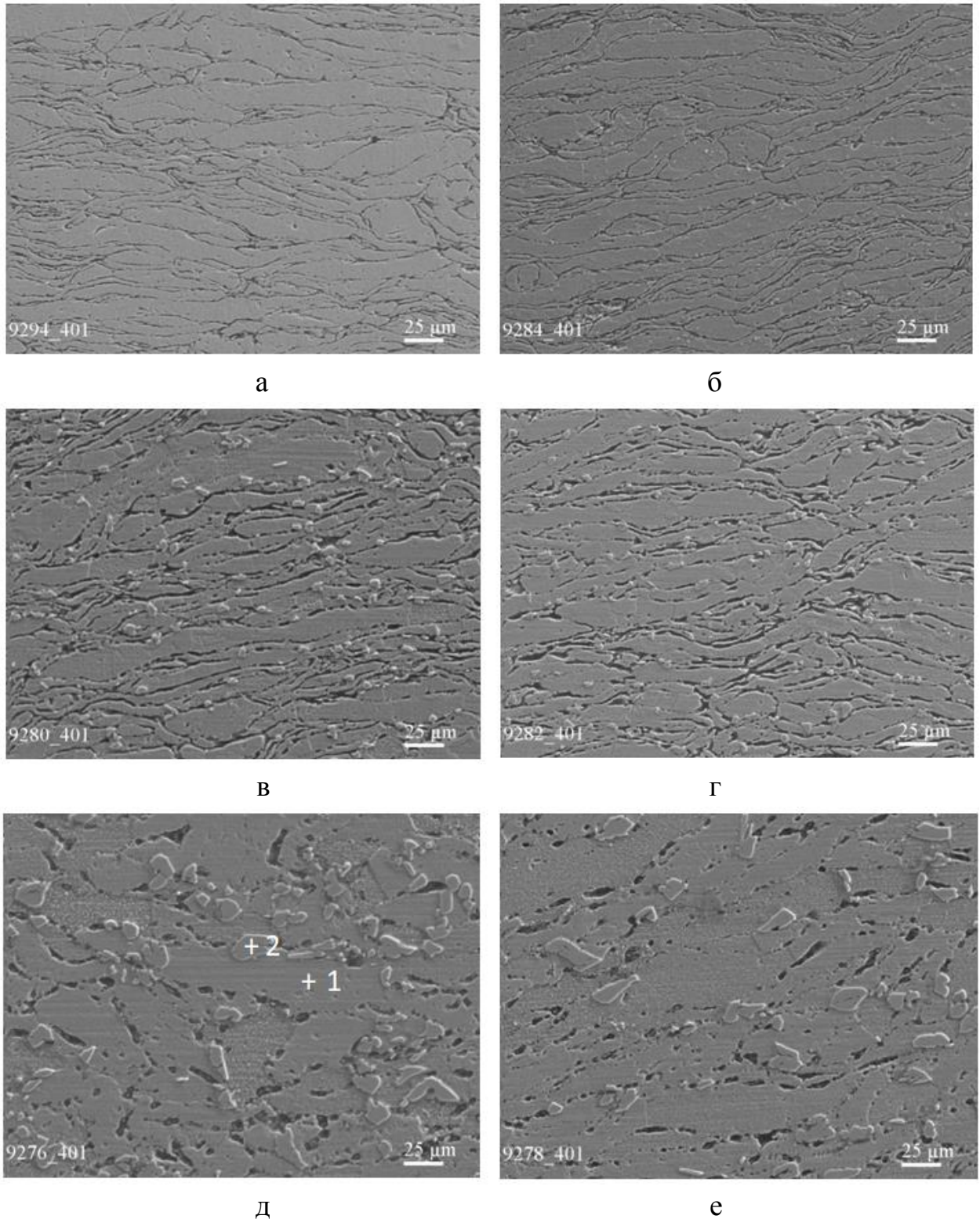
а – щільність, б – електроопір, в – міцність на вигин, г – тріщиностійкість

Рисунок 4.10 — Залежність фізико-механічних властивостей від температури ІГП алюмініду заліза Fe-15%Al і режиму його термообробки

Звертає на себе увагу, що застосування високотемпературного відпалу для ущільнених ударом зразків не тільки не призводить до додаткового доущільнення алюмініду заліза, проте навіть трохи зменшує щільність гарячедеформованих інтерметалідів. При цьому, в більшій мірі зазначений ефект проявляється для зразків, отриманих ІГП при відносно низьких температурах (850 і 950 °С) і відпалених при більш високій температурі (1450 °С). При температурах ІГП 1050-1150 °С значення щільності гарячепресованих і відпалених зразків практично зрівнюються (рис. 4.10, а).

Основною причиною зниження абсолютних величин щільності після високотемпературного відпалу гарячепресованих зразків, мабуть, є результат прояву ефекту Френкеля, а також здійснення фазових перетворень, що супроводжуються формуванням в процесі високотемпературного нагріву інтерметалідних фаз.

Структура інтерметаліду, отриманого з розмелених порошкових сумішей, безпосередньо після ІГП суттєво анізотропна в результаті збереження спадковості морфології вихідних розмелених частинок лускатої (пластинчастої) форми, що розташовуються при холодному пресуванні заготовок і гарячому імпульсному пресуванні переважно в напрямку перпендикулярному напрямку пресування. Чітко проявляється суцільна сітка міжзерених границь, що складається, головним чином, з крихкої оксидної фази (рис. 11, а, б). Подальший відпал зразків при 1350 °С призводить до деякого підвищення якості міжчастинкових контактів: в суцільній сітці спостерігаються елементи міжчастинкового зрощування (рис. 4.11, в, г), і лише з підвищенням температури відпалу до 1450 °С в результаті перекристалізації форма зерен частково перетворюється в округлу, а сітка межзерених границь помітно перетворюється в розривну (рис. 4.11, д, е).



а – ІГП 850 °С, б – ІГП 1050 °С, в – ІГП 850°С +відпал 1350 °С, г – ІГП 1050 °С +відпал 1350 °С, д – ІГП 850 °С + відпал 1450°С, е- ІГП 1050°С + відпал 1450 °С

Рисунок 4.11 — Мікроструктура інтерметаліду Fe–15%Al після ІГП та наступної термообробки

Необхідно також зазначити, що в структурі відпалених зразків, поряд з основною матричною інтерметалідною фазою (поз. 1), чітко спостерігаються включення фази карбіду (поз. 2) (рис. 4.11, д), при цьому вміст фази карбіду зростає з підвищенням температури відпалу з 1350 (рис. 4.11, в) до 1450 °С (рис. 4.11, д).

Результати вимірювання електроопору отриманих зразків (рис. 4.10, б) свідчать про виникнення досить якісного електричного контакту на міжзерених поверхнях вже на стадії імпульсного гарячого пресування, після якого значення електроопору істотно нижче спечених сплавів, отриманих з розмелених порошків (табл. 4.2) і близькі до опору литих сплавів аналогічного складу [114]. З підвищенням температури ІГП електроопір невідпалених зразків монотонно знижується, тоді як для відпалених зразків температура ІГП вкрай незначно впливає на значення електроопору сплаву.

Помітне підвищення якості міжзерених контактів, побічно характеризується зниженим значенням величини електроопору для гарячепресованих зразків у порівнянні зі спеченими, а також їх підвищена щільність, зумовлюють відповідний вплив цих параметрів на значення основних механічних характеристик.

Так, для зразків, отриманих ІГП при відносно низькій температурі 850 °С, питомий опір становить 130–145 мкОм·см, що адекватно відбивається на знижених значеннях міцності (рис. 4.10, в) і тріщиностійкості (рис. 4.10, г) як для гарячедеформованих зразків, що не піддавалися подальшій термічній обробці, так і для зразків, відпалених при 1350 °С.

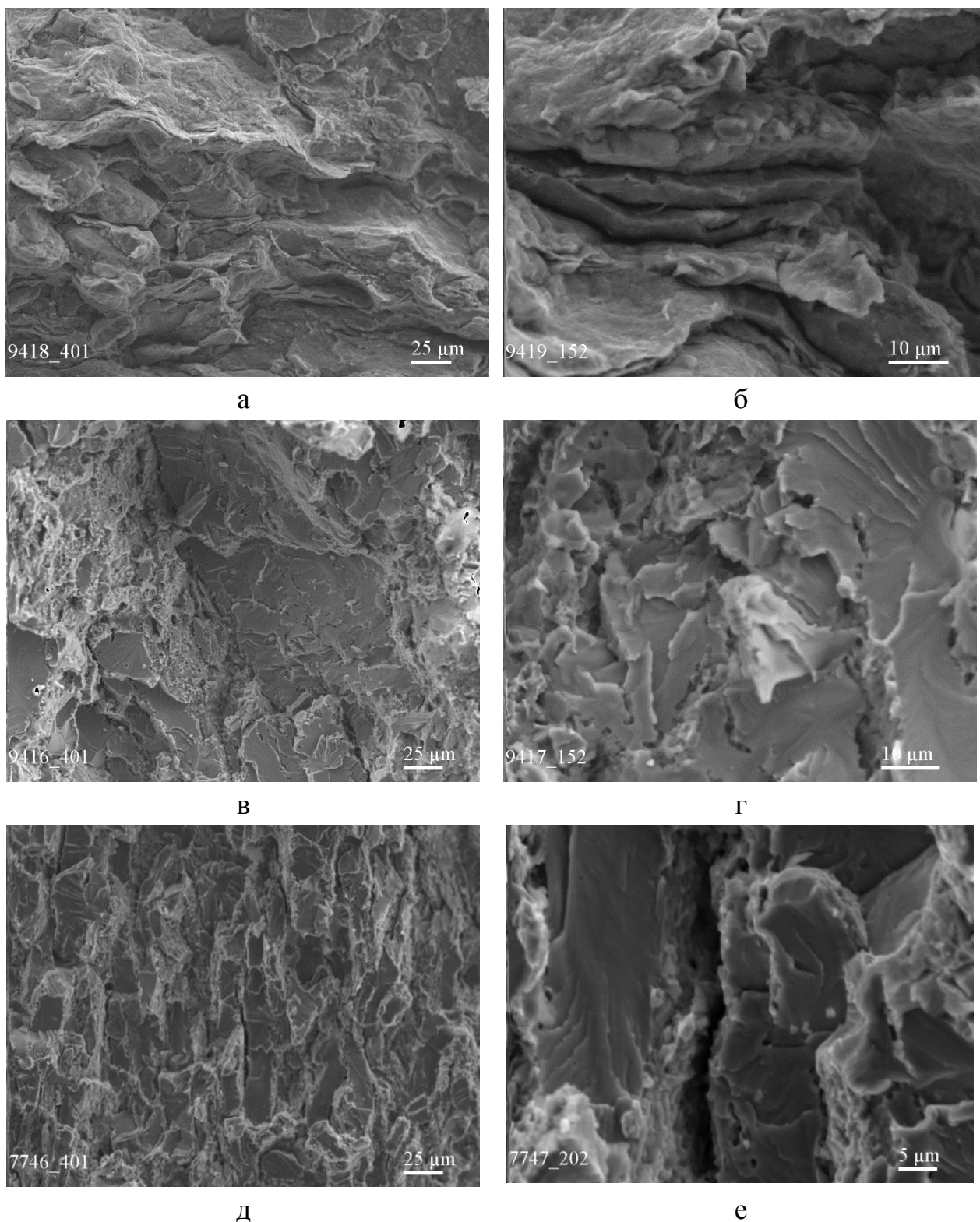
Відпал гарячепресованих зразків при підвищеній температурі 1450 °С значно знижує електроопір (рис. 4.10, б) внаслідок підвищення якості міжзерених контактів в результаті активного заліковування плоских пор при високотемпературному впливі, що сприяє помітному збільшенню основних механічних характеристик. Так, міцність на вигин відпалених при 1450 °С зразків в 1,5–2,5, а тріщиностійкість в 1,3–2,2 рази перевищують значення відповідних характеристик невідпалених зразків, ущільнених ударом при

однакових температурах (рис. 4.10, в, г). При цьому, для всіх режимів обробки зберігається загальна тенденція зростання значення механічних характеристик зі збільшенням температури ІПП.

Зіставлення наведених на рис. 4.10 даних про механічні властивості отриманих алюмінідів з механоактивованих сумішей з результатами, отриманими для матеріалів, виготовлених з нерозмелених сумішей аналогічних складів (рис. 4.7) свідчить про те, що тріщиностійкість відпалених при 1450 °С зразків, отриманих з розмелених сумішей, демонструють значення 26 – 28 МПа·м^{1/2}, співмірні зі значеннями, отриманими для зразків з нерозмелених порошків (27–31 МПа·м^{1/2}), тоді як міцність інтерметаліду з розмелених сумішей вище на 20–25% (1340–1400 і 1060–1130 МПа відповідно).

У той же час, для зразків після ІПП і наступного відпалу при низьких температурах (до 1350 °С) помітні більш високі механічні характеристики мають зразки, отримані з нерозмелених сумішей. Причиною зазначеного ефекту є присутність в структурі матеріалів, отриманих з розмелених сумішей, безперервної сітки міжзерених границь, яка перетворюється в розривну з переважаючим усуненням площинної пористості лише після відпалу при 1450 °С (рис. 4.11). В результаті перекристалізації в процесі високотемпературного відпалу міжчастинкові границі очищуються, а домішкові включення коагулюють з утворенням об'ємних включень (рис. 4.11, д).

Очищення міжчастинкових границь є передумовою придушення міжчастинкового руйнування матеріалу. Як показує аналіз фрактограм поверхонь зламу зразків, отриманих із застосуванням різних технологічних режимів, міжчастинковий характер руйнування, який спостерігається у зразків після ІПП при відносно низьких температурах 850 °С (рис. 4.12, а, б), змінюється, в значній мірі, на транскристалітний після високотемпературного відпалу (рис. 4.12, в–е), що сприяє різкому підвищенню міцності і тріщиностійкості сплаву.



а – ІГП 850 °С, б – ІГП 1050 °С, в – ІГП 850°С + відпал 1350 °С, г – ІГП 1050 °С + відпал 1350 °С, д – ІГП 850 °С + відпал 1450°С, е- ІГП 1050°С + відпал 1450 °С

Рисунок 4.12 — Фрактограма зламів зразків алюмініду заліза Fe–15%Al після ІГП та наступної термообробки

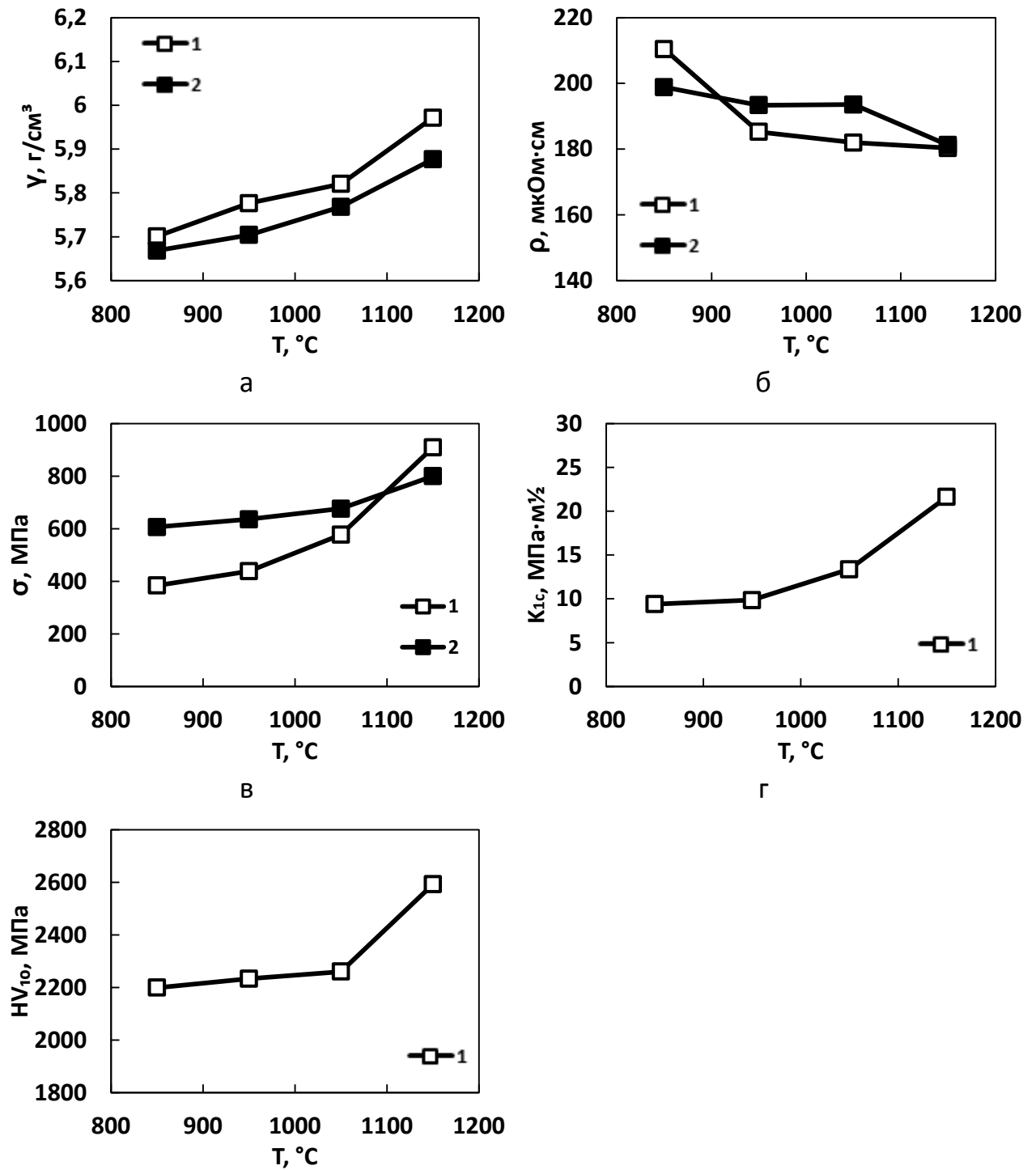
4.2.3 Вплив ІПП і термообробки ущільненого алюмініду заліза з механоактивованої суміші порошків Fe–25% Al на структуру і властивості зразків

Даний алюмінід заліза за своїм складом виходить за область існування впорядкованої структури DO₃ і переходить в область існування структури з упорядкуванням по типу B2. Але при неізотермічних і високотемпературних умовах обробки цього матеріалу, структуру формує неупорядкований твердий розчин типу A2. Крім того, при невеликому відхиленні алюмініду даного складу в бік зменшення алюмінію за рахунок взаємодії алюмінію з домішковими елементами (кисень, титан і ін.) матеріал за структурною будовою переходить з області інтерметаліду FeAl в область своєрідного розшарування твердого розчину, тобто K2-область, по типу схожу на K1-область, характерну для алюмініду Fe–14Al, де спостерігалось невелике відхилення від стехіометричного складу інтерметаліду Fe₃Al (13,8 мас.% Al), (табл. 4.1).

Поведінка і зміна механічних характеристик при нагріванні і ущільненні механоактивованої суміші порошків Fe – 25%Al методом ІПП в цілому ідентично розглянутої вище суміші Fe –15%Al, яка також піддавалася високоенергетичному розмелу. Тобто зі збільшенням температури ударного ущільнення спостерігається і підвищення щільності, міцнісних властивостей і твердості. Якщо, наприклад, при 850 °С щільність зразків складала 5,7 г/см³, то після досягнення температури ущільнення 1150 °С, щільність складала 5,97 г/см³, (рис. 4.13), при теоретичній щільності досліджуваного алюмініду Fe–25%Al – 6,06 г/см³. Проведення відпалу ущільнених зразків при температурі 1350 °С не призвело до підвищення щільності, причиною чого є здійснення фазових перетворень, що супроводжуються формуванням в процесі високотемпературного нагріву інтерметалідних фаз. Однак, в даному випадку, необхідно враховувати, що крім утворення інтерметалідних відбувається і утворення оксидних фаз на границях частинок, як було

показано вище (див. табл. 4.3), але в більших кількостях ніж для суміші Fe–15%Al, так як кількість кисню в розмеленій суміші Fe–25%Al було вище практично в 3,5 рази і становило 3,8%. Структури алюмініду заліза Fe–25%Al (рис. 4.14) отриманого ударним ущільненням при 950 і 1050 °C ілюструють наявність оксидних прошарків між частинками. Саме утворення оксидних фаз на границях може бути одним з факторів зменшення щільності матеріалу після високотемпературного відпалу.

Проте, незважаючи на наявність в структурі алюмініду структурного елементу (оксидна фаза), який зазвичай призводить до погіршення якості і окрихчуванню границь в металевих сплавах, застосування ударного ущільнення після нагрівання дозволило отримати міцні зразки (рис. 4.13 в). Ймовірно, деформаційна обробка дозволяє в деякій мірі подрібнити оксидний каркас на границях металевих частинок і утворити міцну границю метал/метал. Додаткове застосування високотемпературного відпалу дозволяє підвищити міцність гарячепресованого алюмініду за рахунок перекристалізації деяких границь і зміщення оксидних домішок в тіло зерна. Руйнівна тріщина в досліджуваному матеріалі проходить як по міжчастинковій границі, так і сколюючи пластинчасті частинки (рис. 4.15). Порівняння міцністних властивостей алюмінідів Fe–15%Al і Fe–25%Al показує, що після гарячого пресування при 1150 °C і подальшого відпалу при 1350 °C досліджувані матеріали демонструють співмірні напруги до руйнування при навантаженні.



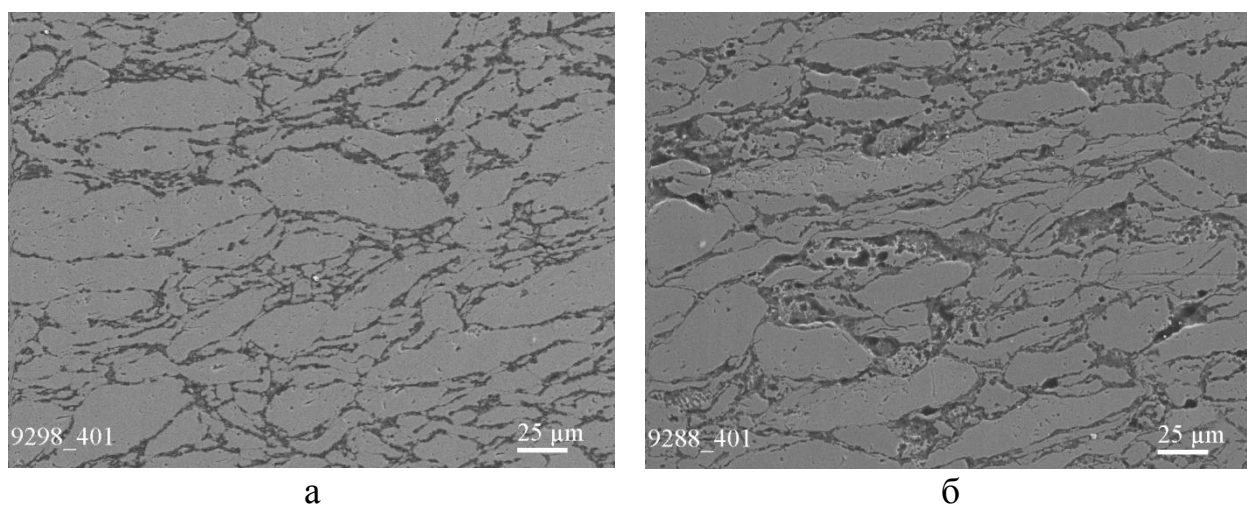
д

1 – ІГП; 2 – відпал при 1350 °С після ІГП

а – щільність, б – питомий електроопір, в – міцність на вигин,

г – тріщиностійкість, д – твердість за Вікерсом

Рисунок 4.13 — Залежність фізико-механічних властивостей від температури ІГП алюмініду заліза Fe–25%Al і режиму його термообробки

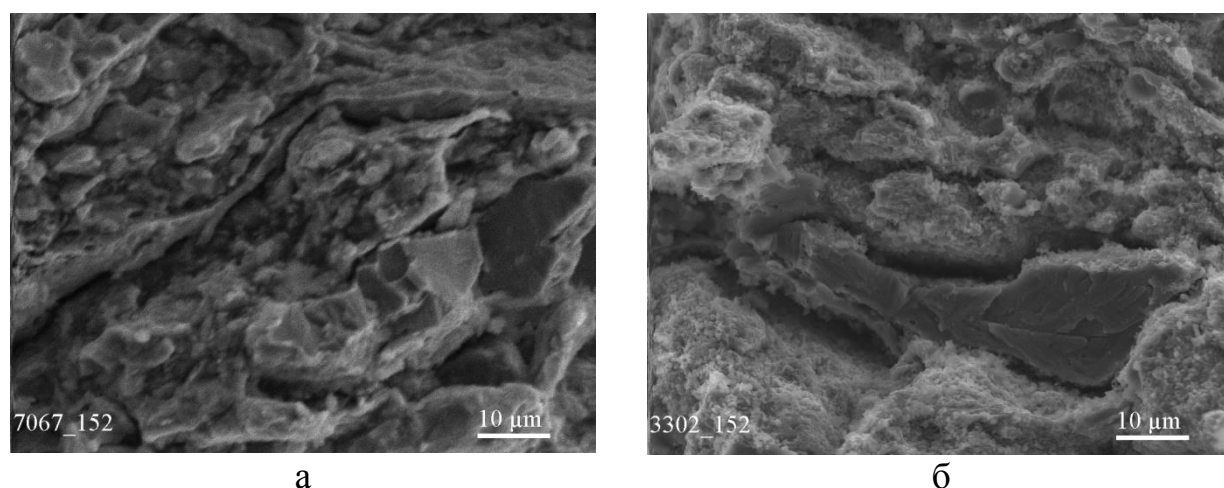


а

б

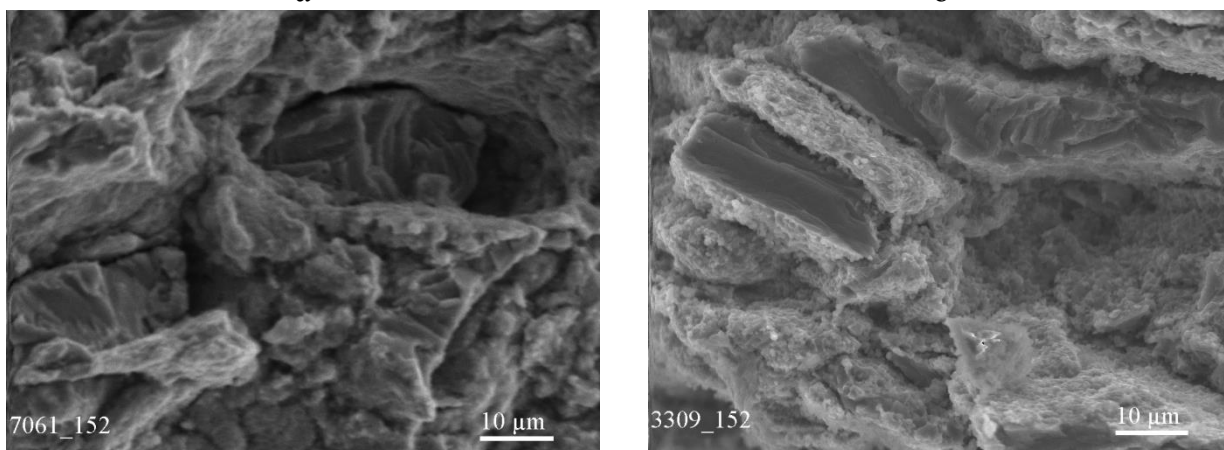
а– 950 °С, б – 1150 °С.

Рисунок 4.14 — Структура зразків алюмініду заліза Fe–25%Al після ІГП



а

б



в

г

а - ІГП при 950 °С, б - ІГП при 950 °С + відпал при 1350 °С, в - ІГП при 1150 °С, г - ІГП при 1150 °С + відпал при 1350 °С

Рисунок 4.15 — Поверхня руйнування зразків алюмініду заліза Fe–25%Al після ІГП і відпалу

4.3 Гаряче штампування зразків алюмініду заліза з порошкової суміші Fe-16% Al

З попереднього розділу випливає, що при швидкісному нагріванні без ізотермічної витримки суміші порошоків Fe + 16%Al процеси синтезу алюмінідів заліза закінчуються при температурі 1100 °С, а в разі застосування ізотермічної витримки однофазний матеріал можна отримати при температурі 950 °С. Зміни ж фазового складу вносять істотний вклад в показники щільності разом з пористістю. В даному випадку, застосування гарячого штампування після нагрівання без ізотермічної витримки для ущільнення однофазних зразків, основне завдання якого забезпечення низької пористості матеріалу, при температурі 1100 °С і 1220 °С дозволило отримати алюмініди заліза з щільністю 6,49 і 6,53 г/см³, відповідно, при теоретичній 6,6 г/см³, (рис. 4.16, крива 1). Зменшення температури ущільнення до 950 °С призводить і до невеликого зниження щільності до 6,44 г/см³, а в структурі даного алюмініду спостерігалася невпорядкована фаза A2 і ідентифікувалися рефлекси фази B2. А у випадку гарячого штампування зразків при температурі 750 °С, де після швидкісного нагріву в структурі спостерігається інтерметалідна фаза Fe₂Al₅ і залізо, що не прореагувало, щільність становить 6,15 г/см³. Структури відштампованих після при різних температурах зразків (рис. 4.17, лівий ряд) підтверджують результати гідростатичного аналізу, тобто невисоку пористість отриманих зразків. У випадку ГШ при найнижчій температурі велика пористість утворилася в результаті витравлення некоррозійностійких елементів структури, тобто заліза, що не прореагувало, з поверхні шліфа сильноактивним кислотним травителем. Застосування ізотермічної витримки при високошвидкісному нагріванні перед штампуванням призвело до несуттєвого збільшення щільності (близько 1%), (рис. 4.16, крива 3).

Високотемпературний відпал ущільнених зразків дозволяє підвищити щільність зразків на 1,5 – 2%, (рис. 4.16, криві 2, 4). Причому, для зразків,

відштампованих при температурі 750 °С закрити плоску пористість, що утворилася при ущільненні між частинками в момент удару за допомогою відпалу також не вдалося. Тут необхідно зазначити, що консолідація зразків відбувалася при низькій температурі, де ще тривали фазові перетворення, які продовжилися і завершилися при проведенні високотемпературного відпалу. І, внаслідок реакції інтерметаліду із залишковим залізом $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{Fe} = \text{FeAl}$ при температурах вище температури штампування, утворилися плоскі пори (рис. 4.17 б, 4.18 б).

Оцінка абсолютних величин щільності після штампування при температурі 750 °С і подальшого відпалу показує близькість значень, проте необхідно враховувати фазовий склад в зразках для обох випадків. Дані положення підтверджують показники питомого електроопору (рис. 4.16 б). При найменшій температурі штампування через наявність у складі матеріалу заліза, що не прореагувало (крім пористості) отримуємо і низький рівень питомого електроопору – 50 мкОм·см. Після проведення високотемпературного відпалу структура матеріалу характеризується складом із фази А2 і наявністю деякої плоскої пористості між частинками, що відображає підвищений електроопір – 150-170 мкОм·см.

Зі збільшенням температури ущільнення до 950 °С фазовий склад сплаву вирівнюється до твердого розчину алюмінію в залізі і його електроопір підвищується до 70–100 мкОм·см. Менше значення відповідає нагріванню без ізотермічної витримки, що свідчить про те, що в матеріалі за час витримки могли відбуватися такі процеси: 1) завершення фазових перетворень, 2) впорядкування структури, що добре співвідноситься з дифрактограмою (рис. 3.8), 3) зменшення пористості в матеріалі при спіканні, що менш очевидно при таких температурах. Після високотемпературного відпалу ущільнених зразків спостерігається зростання електроопору до рівня 125-130 мкОм·см, тобто алюмінід переходить в однофазний стан А2, що відповідає такому ж матеріалу даного складу, але зі структурою В2 [113]. Питомий електроопір може також виступати

первинним критерієм якості границь в матеріалі, тобто характеризувати досконалість контактної взаємодії між частинками. Для відпалених після штампування при всіх температурах зразків алюмініду заліза питомий електроопір показує практично однакову стабільну величину, що вказує на утворення якісного контакту між частинками, а підвищений рівень електроопору зразків, які штамувалися при 750 °С з наступним відпалом, як вище зазначалося, пов'язане з підвищеною плоскою пористістю на границях. У разі штампування зразків після швидкісного нагріву без термообробки таку оцінку дати складніше через незавершені процеси фазових перетворень. Але для температур ущільнення 1100 і 1220 °С рівень електроопору відповідає таким же зразкам з високотемпературною термообробкою, що свідчить про утворення якісної границі між частинками безпосередньо під час штампування.

Характеристики міцності також пов'язані з якістю контактоутворення між частинками і границь в матеріалі. Збільшення температури штампування призводить до зростання міцності при вигині і тріщиностійкості (рис. 4.16, в, г). Застосування високотемпературного відпалу дозволяє підвищити міцність і тріщиностійкість в середньому на 35%. При цьому міцність досягає рівня 1000–1200 МПа, при максимальних напруженнях руйнування 1500 МПа, а тріщиностійкість підвищується до 28–32 МПа·м^{0,5}, при максимумі до 35 МПа·м^{0,5}. Це дещо перевищує рівень міцнісних властивостей зразків, одержаних методом ІПП в вакуумі, і більш помітно перевищує властивості спечених при високих температурах зразків, що було представлено вище. Необхідно також зазначити, що зразки після нагрівання з ізотермічною витримкою, штампуванням і подальшим відпалом мають більш високу міцність, порівняно зі зразками, які нагрівалися без витримки (рис. 4.16 в, криві 2 і 4). Таку відмінність можна віднести до факту утворення після відпалу в зразках з нагріванням з витримкою більшої кількості домішкових фаз, в даному випадку, карбідних фаз Fe₃AlC_x, які можуть бути зміцнюючою фазою в даному матеріалі, (рис. 4.17, б, е) і рис. 4.18, б, г).

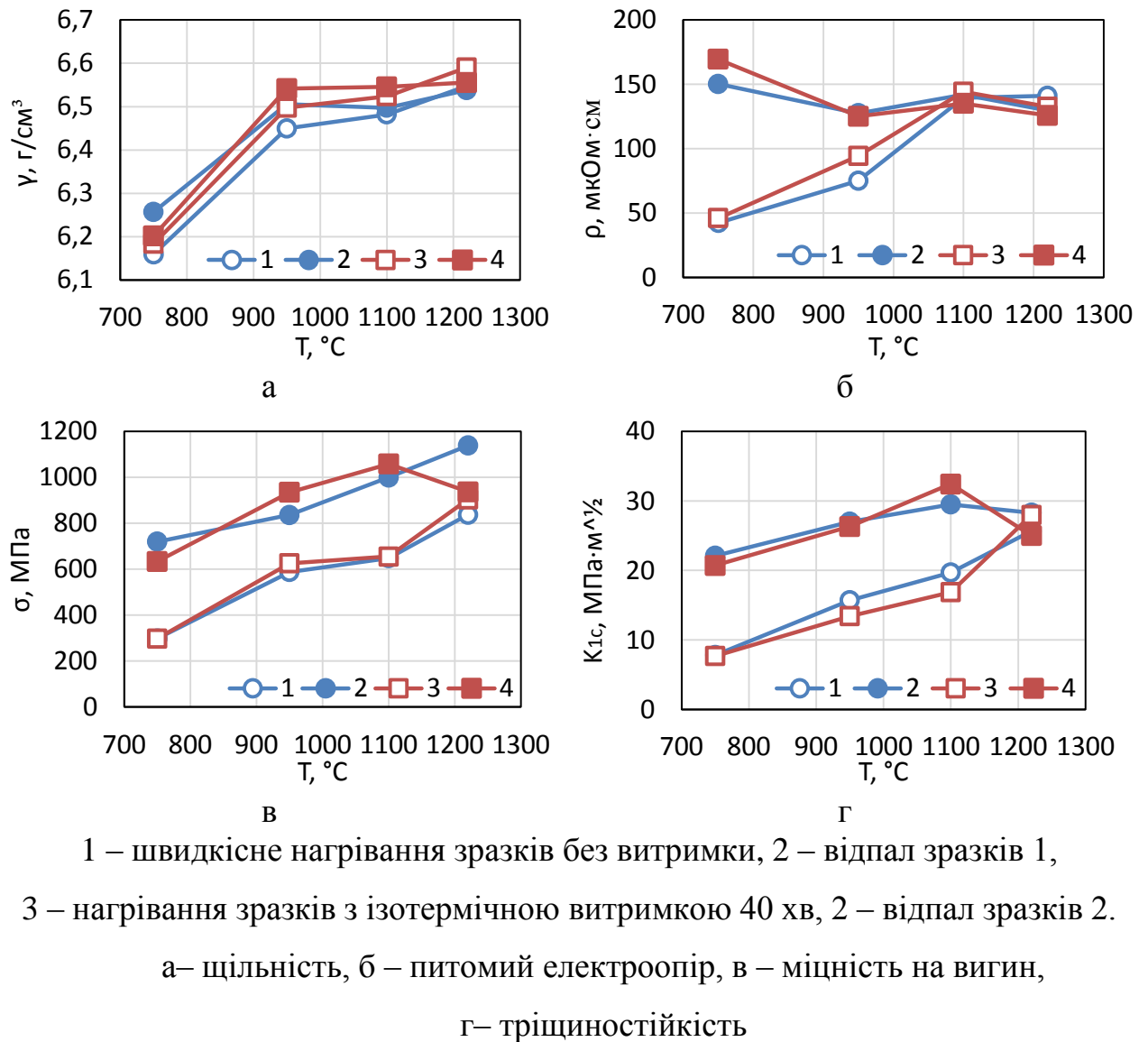
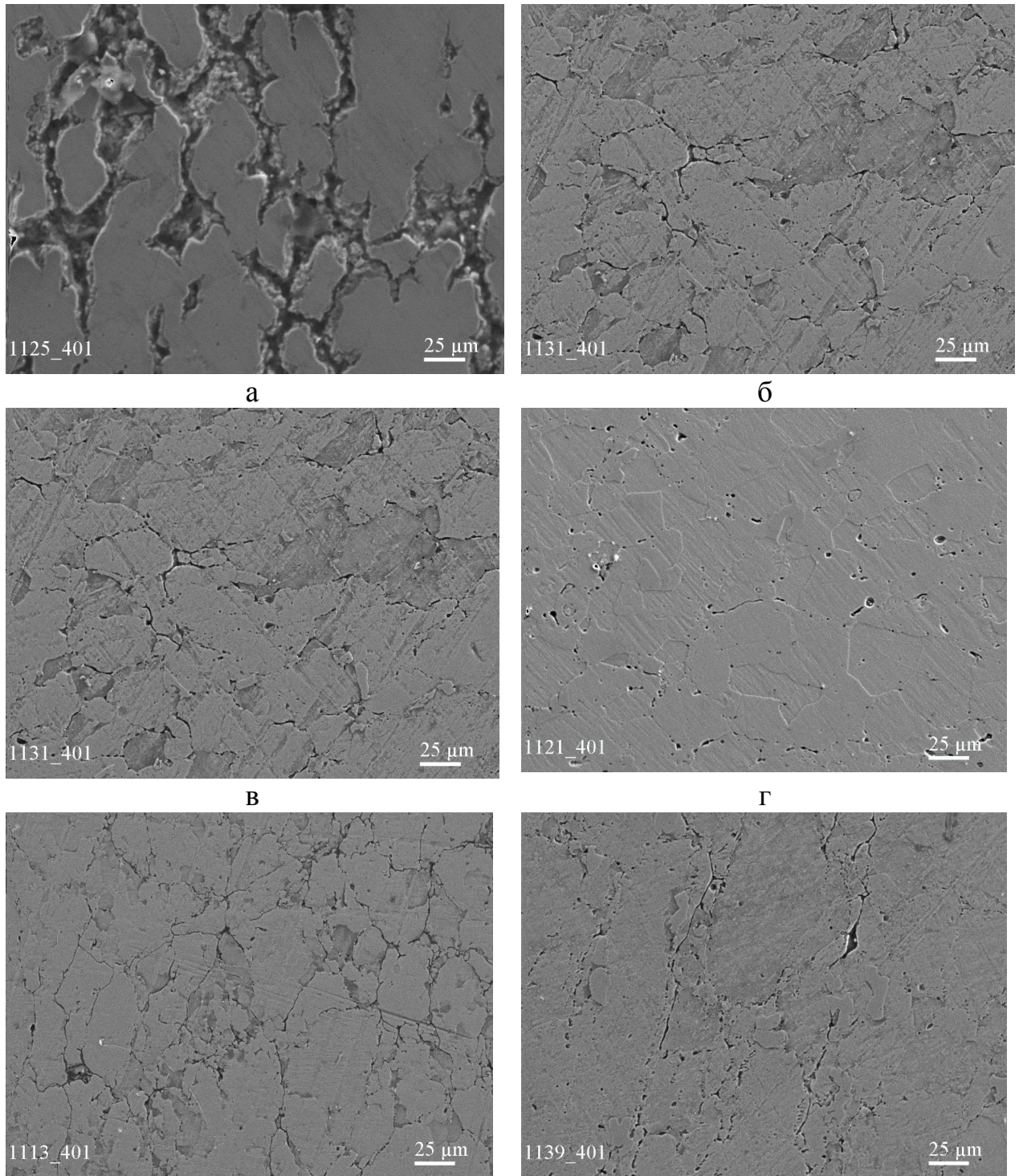


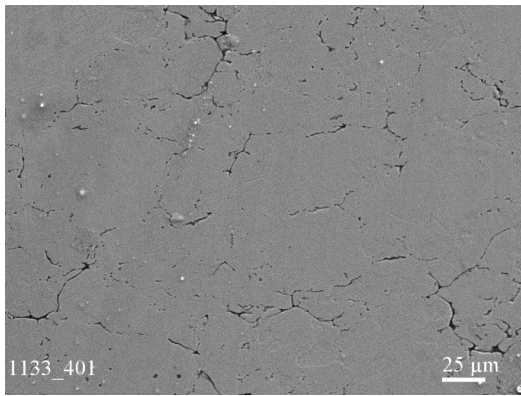
Рисунок 4.16 — Залежність фізико-механічних властивостей від температури гарячого штампування і наступного відпалу (1300 °С, 30 хв) алюмініду заліза Fe-16% Al при нагріванні зразків з витримкою і без перед гарячим штампуванням

Можливо, що час ізотермічної витримки при високих температурах нагрівання (вище 1100 °С) дозволяє утворюватися більшій кількості дисперсних карбідних фаз, а при високотемпературному відпалі спостерігається зростання цих частинок. У разі відпалу зразка, який нагрівався з ізотермічною витримкою і штампувався при 1220 °С, спостерігається падіння міцності і тріщиностійкості, але при цьому відбувається і більш істотне зростання зерен алюмініду заліза (рис. 4.18, д, е).

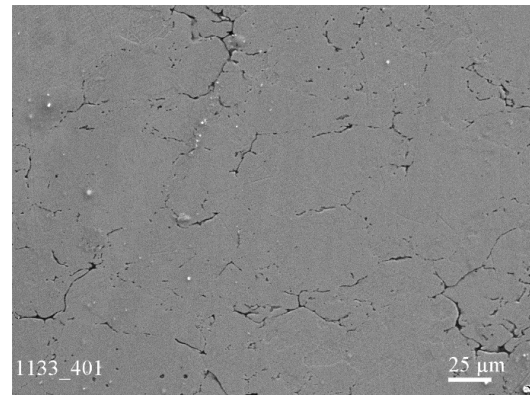


а – 750 °С, б – 750 °С + відпал 1300 °С; в – 950 °С, г – 950 °С + відпал 1300 °С; д – 1100 °С, е – 1100 °С + відпал 1300 °С, ж – 1220 °С, з – 1220 °С + відпал 1300 °С

Рисунок 4.17 — Структура зразків алюмініду заліза Fe–16% Al після гарячого штампування при нагріванні без витримки (лівий ряд) і подальшого відпалу (правий ряд), аркуш 1



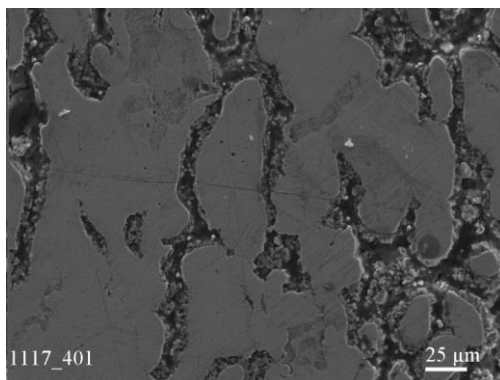
ж



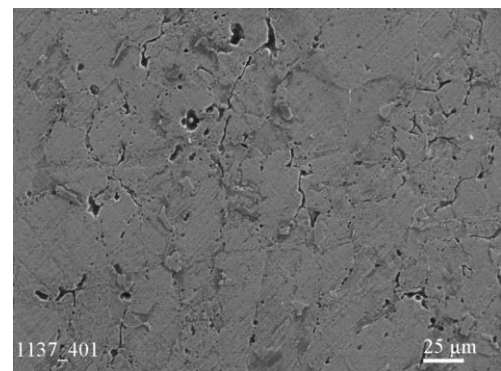
з

а – 750 °С, б – 750 °С + відпал 1300 °С; в – 950 °С, г – 950 °С + відпал 1300 °С; д – 1100 °С, е – 1100 °С + відпал 1300 °С, ж – 1220 °С, з – 1220 °С + відпал 1300 °С

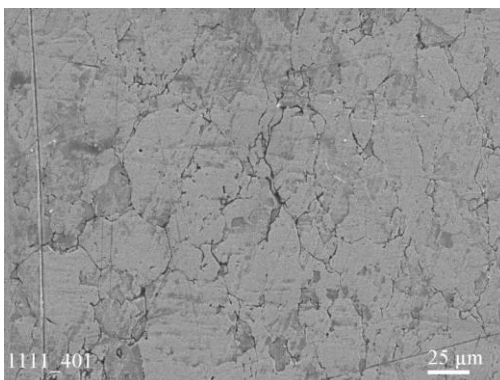
Рисунок 4.17, аркуш 2



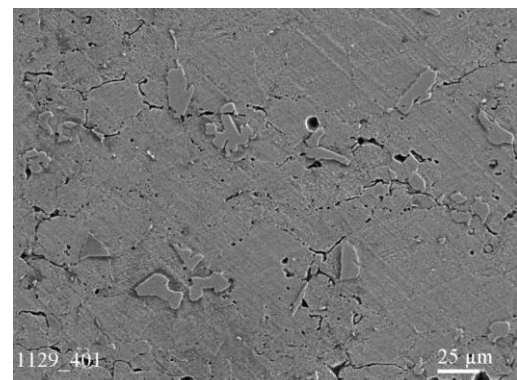
а



б



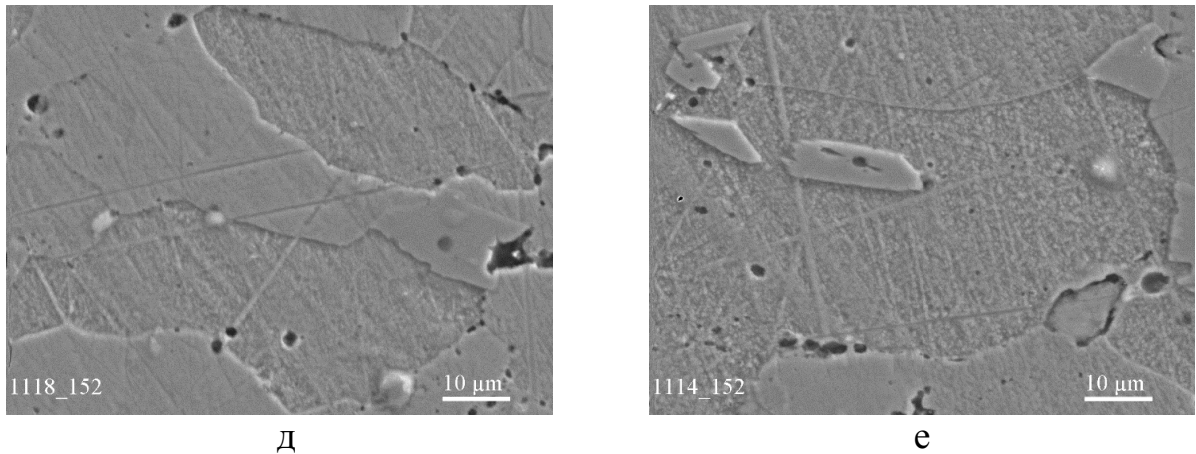
в



г

а – 750 °С, б – 750 °С + відпал 1300 °С, в – 1100 °С,
г – 1100 °С + відпал 1300 °С, д – 1220 °С, е - 1220 °С + відпал 1300 °С

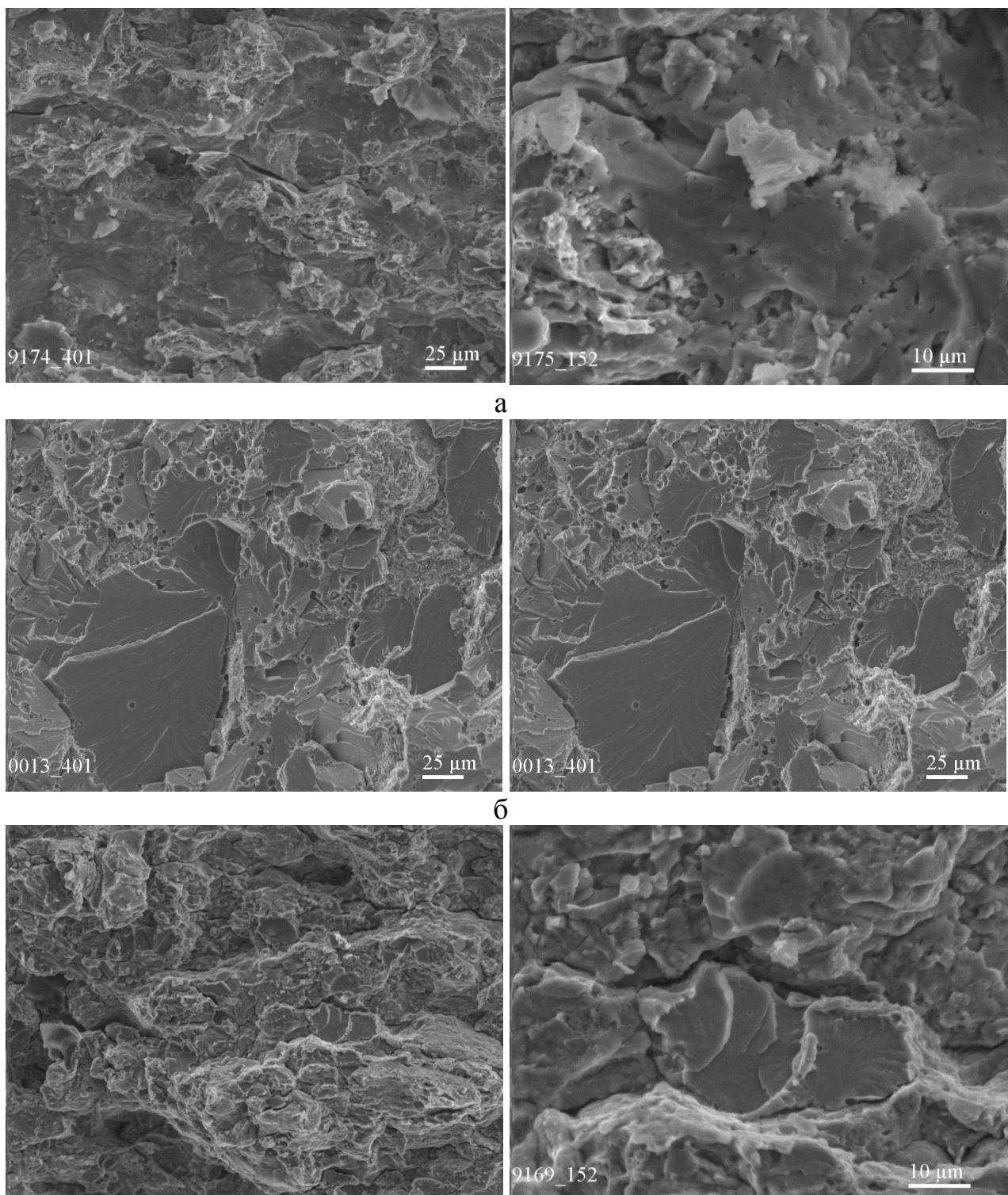
Рисунок 4.18 — Структура зразків алюмініду заліза Fe-16% Al після гарячого штампування при ізотермічній витримці 40 хв (лівий ряд) і подальшого відпалу (правий ряд)



а – 750 °С, б – 750 °С + відпал 1300 °С, в – 1100 °С,
 г – 1100 °С + відпал 1300 °С, д – 1220 °С, е - 1220 °С + відпал 1300 °С

Рисунок 4.18, аркуш 2

Такі структурні стани зразків зумовлюють характер механічних властивостей і механізму руйнування. Після штампування при низьких температурах зразки руйнуються переважно по міжчастинкових границях через велику кількість площинних пор і слабких міжчастинкових границь. А в разі найнижчої температури штампування присутній також фактор наявності крихкої інтерметалідної фази (рис. 4.19 а). При більш високих температурах штампування (вище 1100 °С) руйнування змішане (рис. 4.19 в). Після застосування високотемпературного відпалу (1300 °С) зразки, незалежно від попередньої температури ущільнення руйнуються за транскристалітною схемою, що свідчить про те, що зернограничні дефекти не впливають на низькотемпературну міцність і пластичність. Саме тому такий структурний стан є оптимальним з точки зору механічної поведінки.

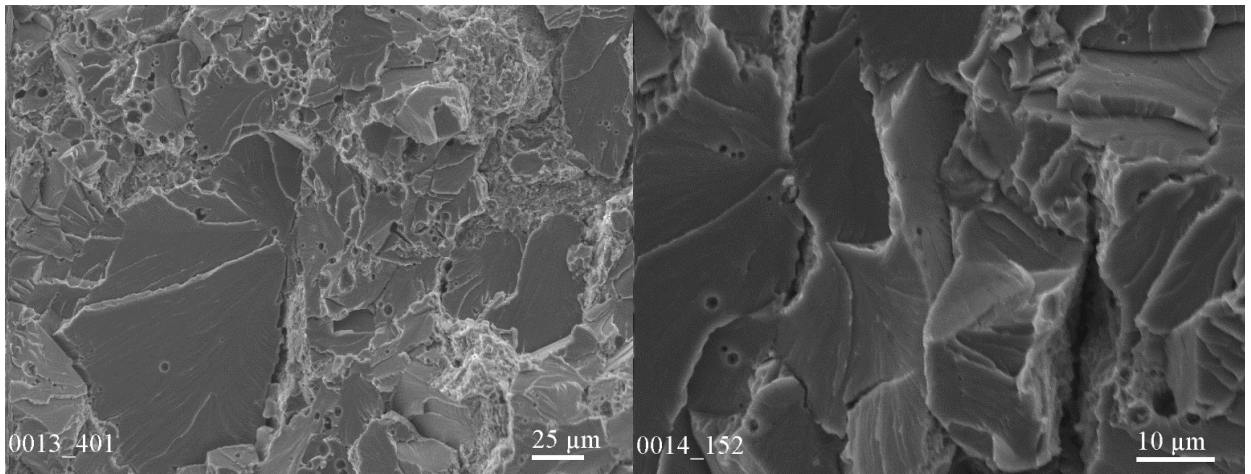


в

а – 750 °С, б – 750 °С + відпал 1300 °С, в – 1100 °С,

г – 1100 °С + відпал 1300 °С

Рисунок 4.19 — Поверхня руйнування зразків Fe–16%Al після гарячого штампування при нагріванні без витримки (лівий ряд) і подальшого відпалу (правий ряд), аркуш 1



Г

а – 750 °С, б – 750 °С + відпал 1300 °С, в – 1100 °С,

г – 1100 °С + відпал 1300 °С

Рисунок 4.19, аркуш 2

4.4 Гаряче штампування механоактивованого порошкового алюмініду заліза Fe – 15%Al і композитів на його основі

Один з методів підвищення фізико-механічних і експлуатаційних властивостей сплавів є диспергування його структури, наприклад, високоенергетичним розмелюванням вихідних порошкових сумішей. Разом з тим підвищення властивостей сплавів досягається також створенням композитів з введенням зміцнюючих дисперсних тугоплавких частинок розміром до 10 мкм [18]. В якості зміцнюючої фази для інтерметалідної матриці з найкращої сторони зарекомендувала себе сполука TiB_2 [18-21]. Крім того, легування частинками дибориду титану може поліпшити міцність між границями зерен, що допомагає уникнути крихкого міжкристалітного руйнування [12,18].

Застосування гарячого штампування для ущільнення алюмініду заліза і композитів на його основі при температурі 1150 °С дозволило отримати інтерметаліди Fe–15%Al з щільністю 6,39 г/см³, а також композити Fe–15%Al–2% TiB_2 і Fe–15%Al–4% TiB_2 з щільністю 6,33 і 6,45 г/см³ відповідно,

(рис. 4.20). Отримані значення щільності досліджуваних матеріалів нижче теоретичних значень, які складають 6,72, 6,66 і 6,59 г/см³, відповідно для інтерметаліду Fe₃Al і композитів на його основі з 2 і 4% бориду титану. Звертає на себе увагу те, що найбільш близькими за значеннями до теоретичної щільності вийшов композит з найбільшим вмістом тугоплавкої фази. Хоча відомо, що чим більше твердих і тугоплавких частинок міститься в пластичній матриці, тим важче ущільнювати порошковий матеріал до безпористого стану. Розглянута невідповідність між отриманими і теоретичними щільностями досліджуваних сплавів може бути пов'язана або з різною морфологією і дисперсністю частинок порошку після розмелювання всіх трьох сумішей, які в різній мірі піддаються ущільненню і деформації, або ж зі зміною фазового складу матеріалу, в тому числі і утворенням оксидних фаз (особливо після розмелювання в планетарному млині). Проведення відпалу зразків після гарячого штампування практично не вплинуло на зміну щільності і тому можна припустити, що основною причиною низької щільності отриманого інтерметаліду і композитів є поява оксидних фаз. Крім того, може бути присутнім і залишкова невелика пористість, що більше відноситься до композитів.

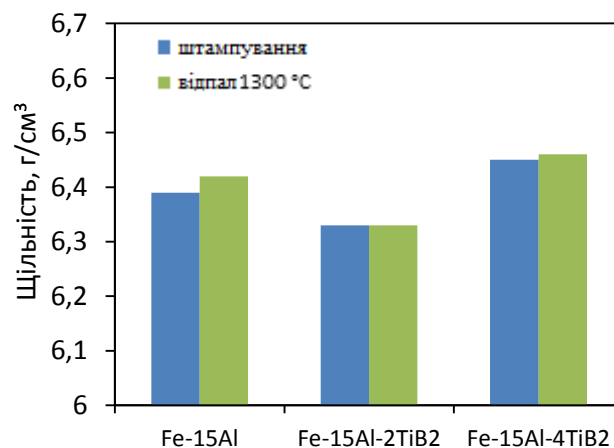


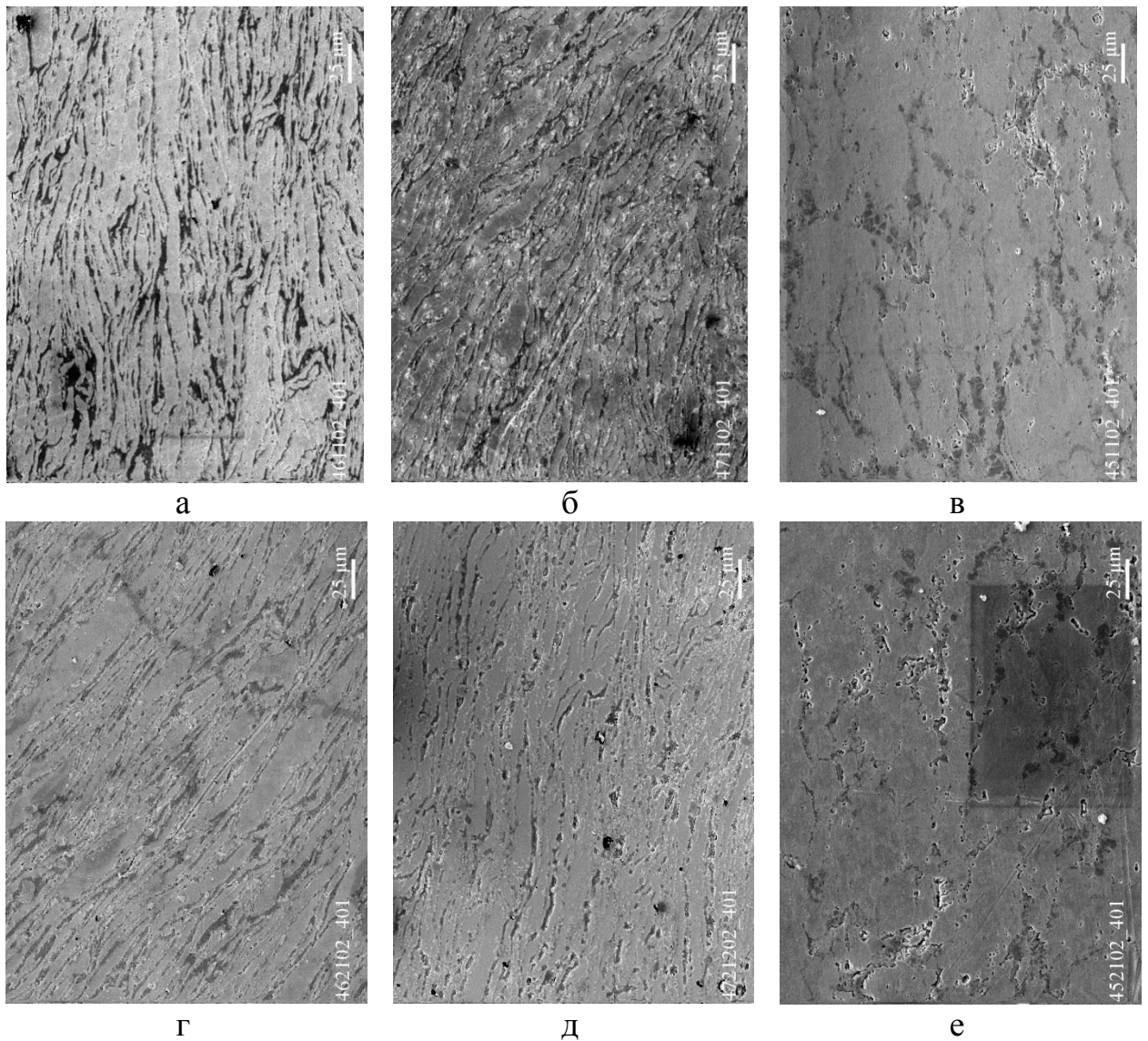
Рисунок 4.20 — Щільність зразків сплавів Fe–15%Al, Fe–15%Al–2%TiB₂ і Fe–15%Al–4%TiB₂ після гарячого штампування при 1150 °C і подальшого відпалу при 1300 °C

Проведений після штампування інтерметаліду Fe–15%Al рентгенофазовий аналіз зразків показав, що матеріал складається з фази A2 (Fe₃Al) з присутністю оксидних фаз типу шпінелей FeAl₂O₄.

Аналіз структури отриманих матеріалів показує, що інтерметаліди і композит з 2% бориду титану складаються з пластинчастих частинок, а композит з 4% тугоплавкої фази складається з більш об'ємних округлих частинок, (рис. 4.21). Це можна розглядати як певну різницю в будові структури, але найімовірніше, шліф композиту з великим вмістом твердої фази приготований на поверхні перпендикулярної напрямку ущільнення при штампуванні, в той час як два інших шліфа можуть бути зроблені на поверхні паралельної ущільненню. Що стосується безпосередньо структури, то в ній спостерігаються темні прошарки нової фази, що особливо помітно на шліфах з пластинчастими частинками в розрізі. Структура ж композиту Fe-15%Al-4%TiB₂ відрізняється нерівномірним розподілом тугоплавкої фази, де скупчення дрібних частинок бориду титану знаходяться на границі між великими частинками алюмінідної матриці (рис. 4.21 в). Проведення відпалу для відштампованих зразків призвело до невеликого потовщення пластинчастих частинок і деяким фазовим змінам, як в зернах матриці, так і темних прошарках (див. рис. 4.21 (а, б, в) і рис. 4.21 (г, д, е)).

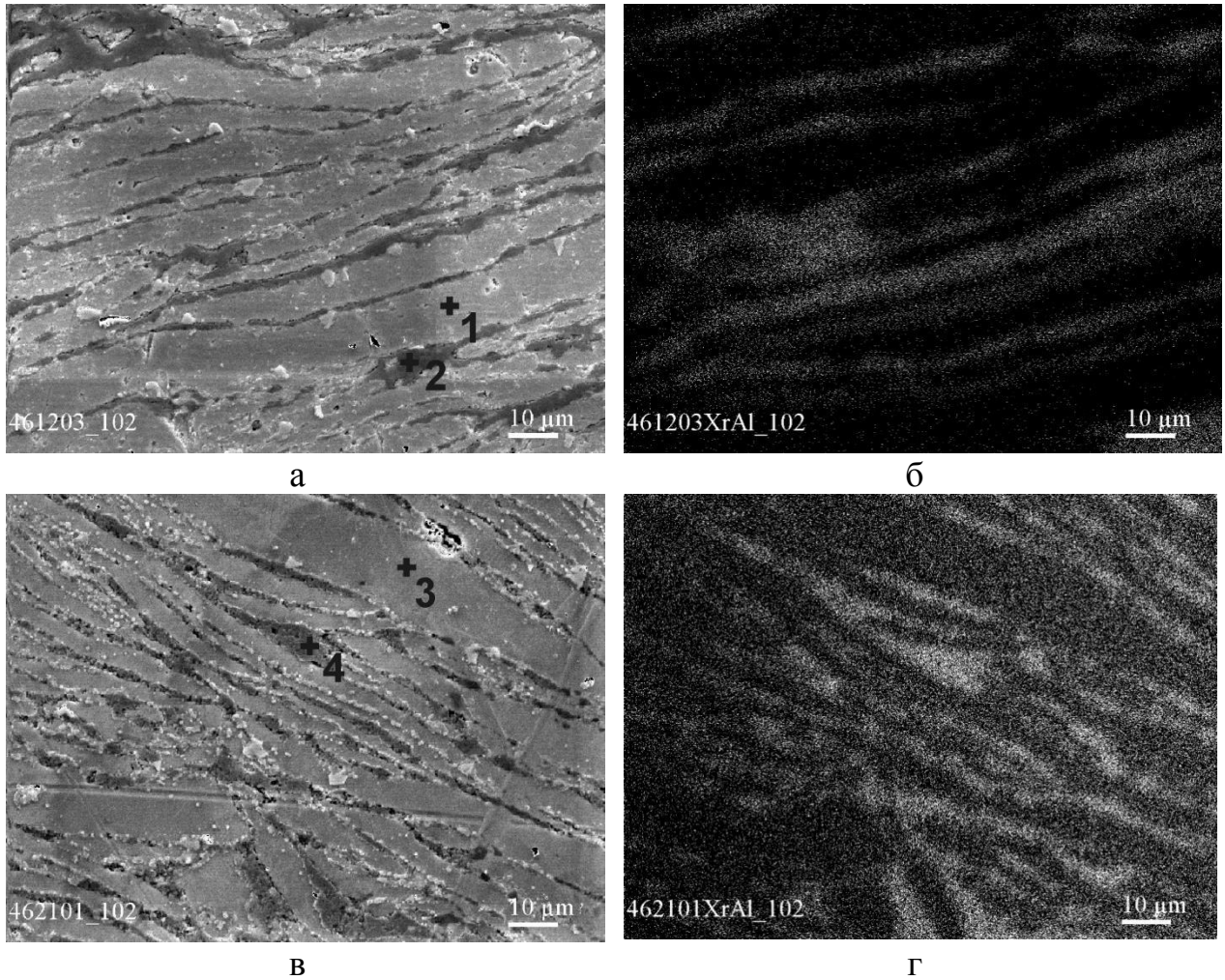
Аналіз розподілу алюмінію та титану в досліджуваних матеріалах показав нерівномірний вміст даних компонентів в структурах (рис. 4.22, 4.23, 4.24). Видно, що в світлих пластинах залізоалюмінідної фази вміст алюмінію нижче, ніж в темних прошарках нової фази. Локальний рентгеноструктурний аналіз фаз інтерметаліду і композитів на його основі показав, що пластини складаються із заліза з алюмінієм, а темні прошарки є оксидною фазою, яку можна віднести до шпінелі нестехіометричного складу Fe_xAl_yO_z (таблиці 4.5, 4.6, 4.7). Причому співвідношення компонентів вказує на те, що склад пластин за даними [25] повинен складатися з кількох фаз - інтерметаліду і твердого розчину, тобто B₂ + α і DO₃ + α. Крім того, після відпалу

спостерігається збільшення вмісту алюмінію і кисню в оксидній фазі, що ще більше зміщує фазовий склад пластинчастих частинок до області твердого розчину α (область K1). У випадку з композитом Fe–15%Al–2%TiB₂ після відпалу при 1300 °С в темних прошарках структури було виявлено два оксиди, причому один з них класична шпінель FeAl₂O₄, а другий оксид відрізняється підвищеним вмістом титану, (табл. 4.6).



а, г – Fe-15%Al; б, д – Fe-15%Al-2%TiB₂; в, е – Fe-15%Al-4%TiB₂

Рисунок 4.21 — Структура інтерметаліду Fe–15% Al і композитів на його основі після гарячого штампування (верхній ряд) і подальшого відпалу при 1300 °С (нижній ряд)

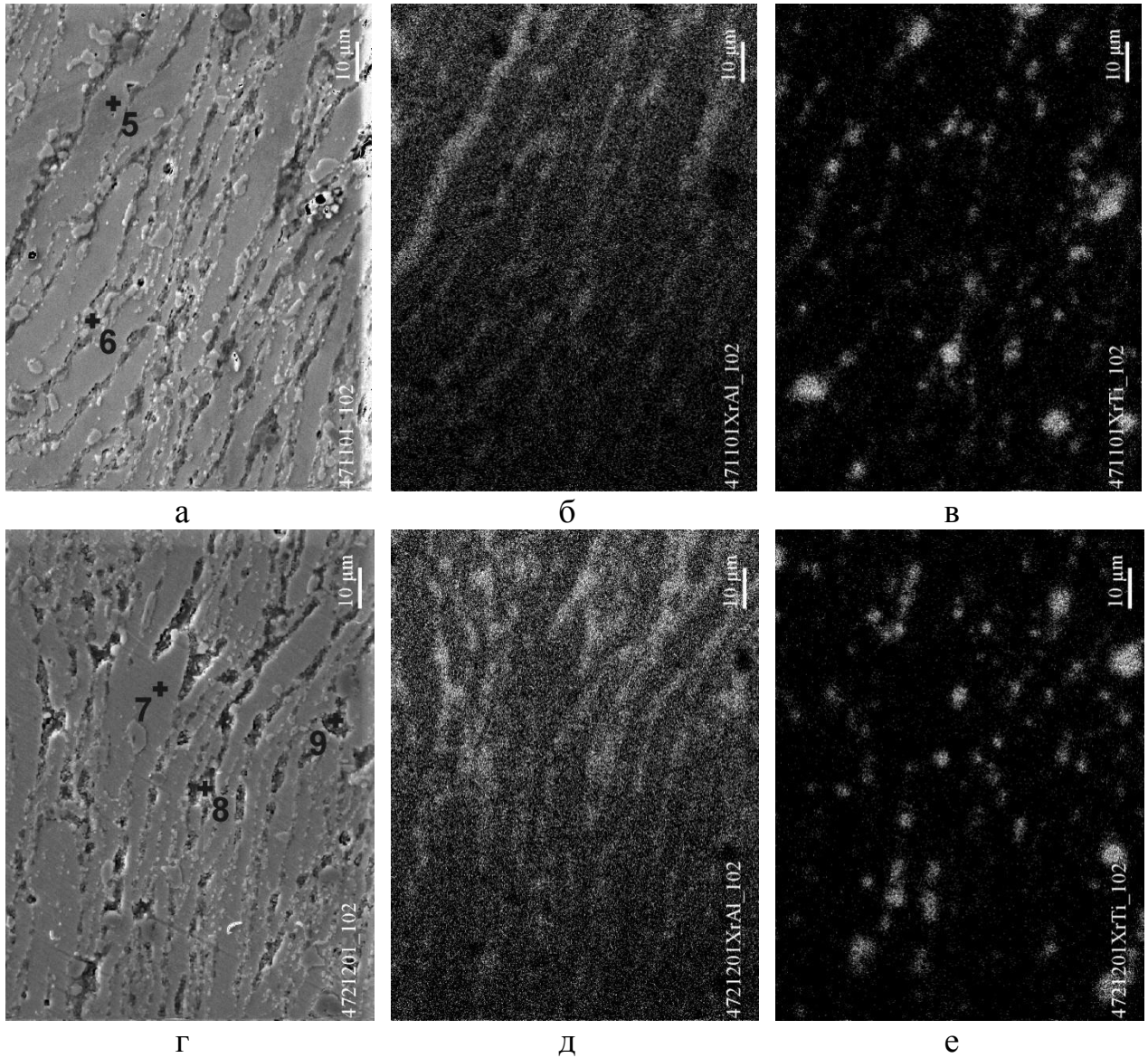


а, б – гаряче штампування; б, г – ГШ + відпал 1300 °С

Рисунок 4.22 — Структура (лівий ряд) і характер розподілу алюмінію (правий ряд) в інтерметалідах Fe–15%Al після гарячого штампування, а також відпалу при 1300 °С

Таблиця 4.5 — Локальний аналіз фаз інтерметаліду Fe–15% Al після гарячого штампування, а також подальшого відпалу при 1300 °С

Номер спектра	Елементи, вес, %			
	Fe	Al	O	Ti
Гаряче штампування				
1	86,55	13,45	–	–
2	17,34	40,25	42,41	–
Гаряче штампування + відпал при 1300 °С				
3	87,86	12,14	–	–
4	13,23	43,0	43,77	–



а, г – структура; б, д – розподіл алюмінію; в, е – розподіл дибориду титану

Рисунок 4.23 — Структура і характер розподілу алюмінію і дибориду титану в композиті Fe–15%Al–2%TiB₂ після гарячого штампування (верхній ряд) і відпалу при 1300 °С (нижній ряд):

Таблиця 4.6 — Локальний аналіз фаз композиту Fe–15%Al–2%TiB₂ після гарячого штампування, а також подальшого відпалу при 1300 °С

Номер спектра	Елементи, ваг, %			
	Fe	Al	O	Ti
Гаряче штампування				
5	87,11	12,68	–	0,21
6	31,15	29,77	37,89	1,18
Гаряче штампування + відпал при 1300 °С				
7	86,75	12,80	–	0,45
8	34,18	31,42	34,28	0,12
9	33,59	22,28	38,35	5,78

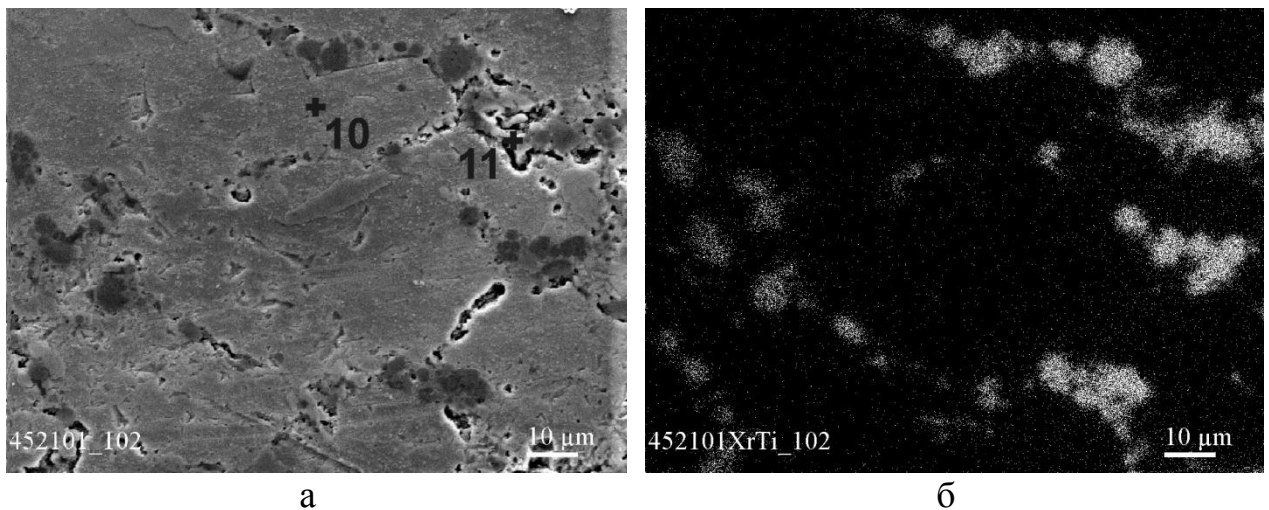


Рисунок 4.24 — Структура (а) і характер розподілу дибориду титану в композиті Fe–15%Al–4%TiB₂ (б) після гарячого штампування

Таблиця 4.7 — Локальний аналіз фаз композиту Fe–15%Al–4%TiB₂ після гарячого штампування

Номер спектра	Елементи, вес, %			
	Fe	Al	O	Ti
Гаряче штампування				
10	87,34	12,44	–	0,22
11	49,72	15,59	34,45	0,24

Поява оксидних фаз в сплавах має проявитися на показниках характеристики питомого електроопору, яка опосередковано відображає якість міжчастинкової взаємодії в матеріалі. Дійсно, електроопір отриманого інтерметаліду Fe-15%Al після штампування склало 146 мкОм·см і подальша термообробка у вигляді відпалу не сильно вплинула на дану характеристику, (рис. 4.25, а). Аналогічна ситуація спостерігається і для композиту Fe-15%Al-2%TiB₂. А у випадку з композитом Fe-15%Al-4%TiB₂, питомий електроопір зразків після штампування становить 128 мкОм·см і спостерігається його зниження після проведення відпалу до 110 мкОм·см. Очевидно, відмінність зазначеного параметра композиту з 4% бориду титану від двох інших матеріалів найбільшою мірою пов'язана з особливостями структури (морфологія і розмір частинок, наявність оксидного прошарку), хоча може впливати кількість і розподіл тугоплавкої компоненти.

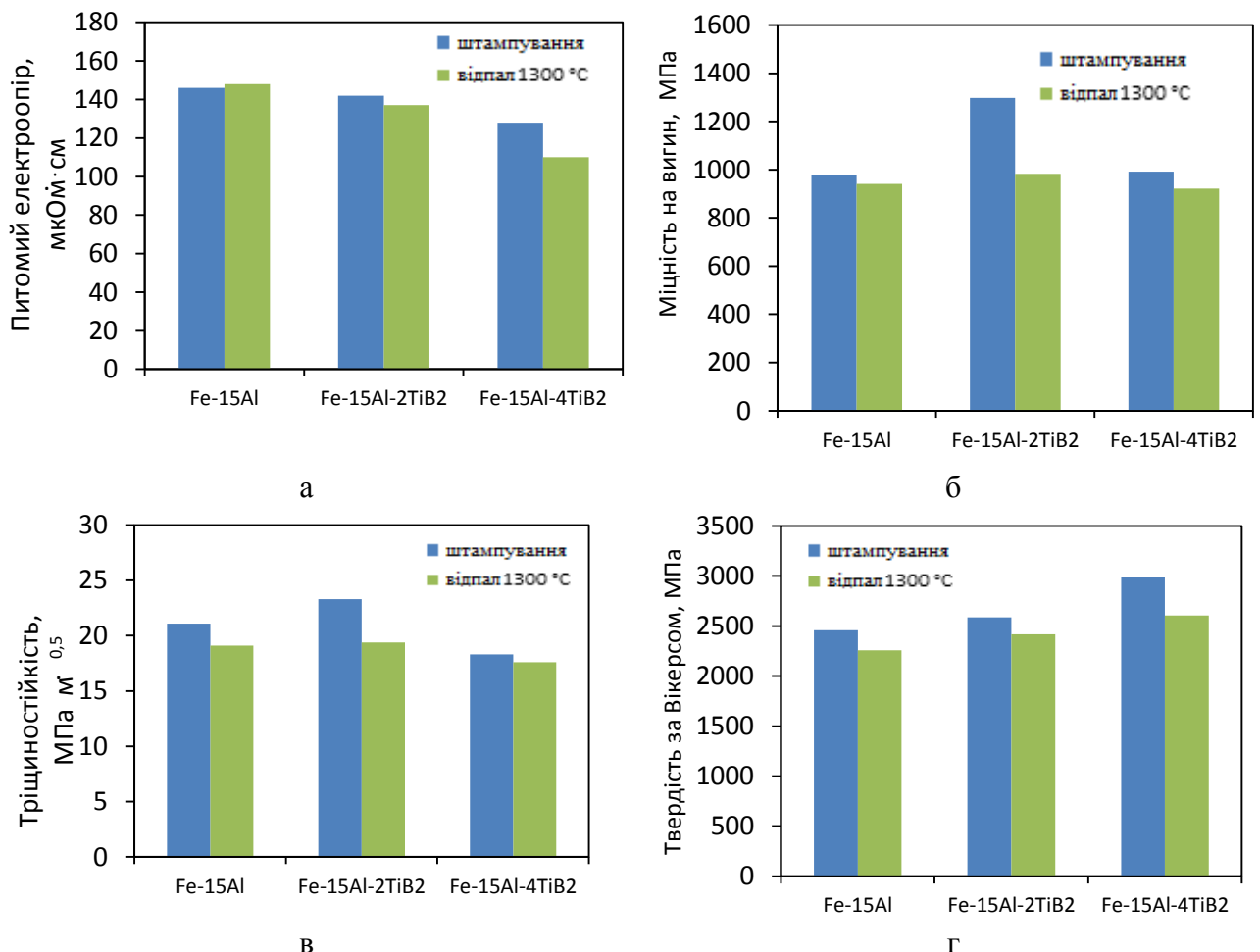


Рисунок 4.25 — Фізико-механічні характеристики інтерметаліду і композитів на його основі після гарячого штампування і наступного відпалу

В роботі [114] показано, що інтерметалід, аналогічний за складом до досліджуваного з упорядкованою фазою В2 (як і в нашому випадку після штампування), але отриманий вакуумним переплавом з подальшою гарячою прокаткою злитка, характеризується коефіцієнтом електроопору рівним 130-135 мкОм·см, в той час як після тривалого температурного відпалу, який дозволив отримати впорядковану структуру типу $D0_3$, електроопір знижується до 100-110 мкОм·см. Якщо порівнювати досліджувані сплави з іншими порошковими інтерметалідами Fe_3Al , то рівень питомого електроопору такого матеріалу за даними [38] після гарячого ізостатичного пресування (ГІП) становить 149 мкОм·см. У разі ж компактування ГІП [38] попередньо розпиленого в воду порошку інтерметаліду з нерівноосними частинками 5-30 мкм, його електроопір досягає 167 мкОм·см. Саме через розпилення в воду даний порошок набуває покриття з оксиду алюмінію, який згодом виступає в якості дискретного ізолятора в провідній Fe–Al матриці. Схожу ситуацію спостерігаємо і в цьому дослідженні, де після розмелювання і штампування порошків навколо металевих частинок утворилися оксиди. Але в досліджуваному сплаві отримали нижчий рівень електроопору, що може бути пов'язано з різною залишковою пористістю матеріалів після ГІП і гарячого штампування, різною морфологією і зернистістю порошків, що компактуються, а значить і істотно різною довжиною границь, а також різною електропровідністю різних окислів.

Проте, низька пористість і електроопір досліджуваних інтерметалідів не гарантують міцного механічного зв'язку між частинками в матеріалі. Тому досить важливою для таких матеріалів є характеристика міцності, зокрема, межа міцності при вигині. Випробування сплавів на вигин показало, що найбільшою міцністю, що дорівнює 1298 МПа, володіють зразки композиту Fe–15%Al–2%TiB₂ після штампування (рис. 4.25 б), а два інших сплави знаходяться приблизно на одному рівні міцності. Однозначно пояснити отриманий максимум складно, але, швидше за все, пов'язано це з особливостями структури і, зокрема, з опором просуванню тріщини.

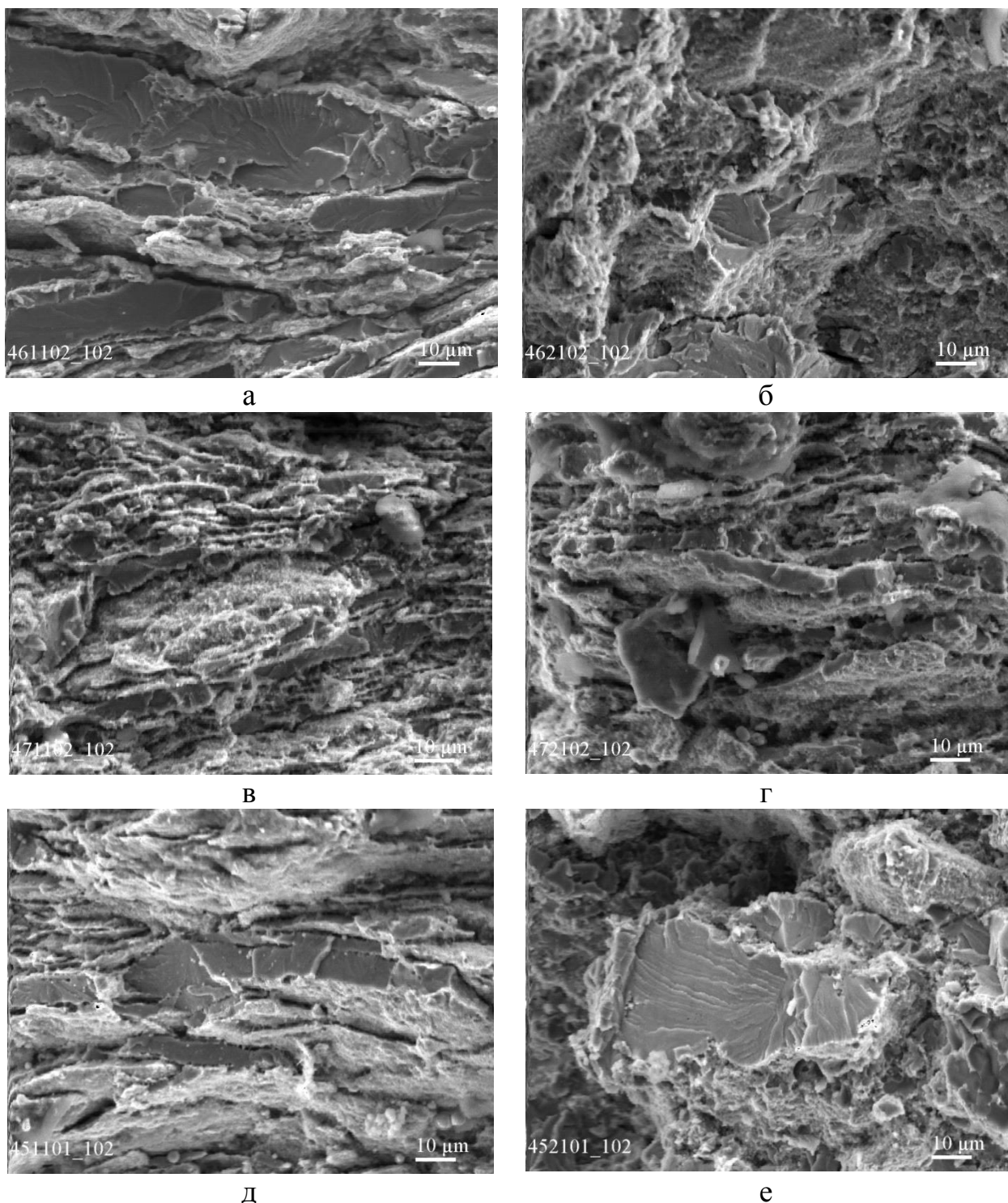
Проведення високотемпературної обробки призвело до вирівнювання міцності матеріалів між собою, тобто міцність показала рівень штампованих зразків 950-1000 МПа, що може бути пов'язано з деяким укрупненням структури після відпалу і однаковою для трьох матеріалів впливом оксидних прошарків на міцність.

Аналізуючи поверхні руйнування зразків алюмініду заліза і композитів на його основі після штампування і наступної термообробки помітно, що на зламах присутні як елементи зруйнованих сколом частинок, так і фрагменти міжгранічного руйнування. Причому елементів, що відображають міжкристалітне проходження тріщини більше спостерігається на відпалених зразках (рис. 4.26). Розглядаючи фрактограми композиту Fe–15%Al–2%TiB₂ необхідно звернути увагу на більш тонкі частинки в порівнянні з двома іншими матеріалами, що могло позначитися і на рівні руйнівного напруження.

Тріщиностійкість продемонструвала схожий з міцністю характер зміни. Єдине, що звертає увагу, це більш низькі значення тріщиностійкості для композиту Fe–15%Al–4%TiB₂ (рис. 4.25 в), що може бути пов'язано з впливом частинок твердої фази.

Порівняння з роботою [20], де інтерметаліди і композити на його основі ущільнювалися гарячим пресуванням при температурі 1100 °С показує, що міцність і тріщиностійкість складають відповідно 780 МПа і 15,9 МПа·м^{1/2} для сплаву Fe–16%Al, а також 1361 МПа і 19,0 МПа·м^{1/2} для композиту Fe–16%Al–5%ZrO₂ (5,5 об.% ZrO₂), в той час як в досліджуваному композиті Fe–15%Al–4%TiB₂ об'ємна частка твердої фази становить 5,8%.

Твердість досліджуваних матеріалів показала зростання зі збільшенням кількості твердої компоненти (рис. 4.25 г). Відпал зразків як інтерметаліду так і композитів на його основі призводять до зниження твердості, що може бути пов'язано з деякими змінами як геометричних параметрів структури, так фазовими змінами.



а, б – Fe-15%Al; в, г – Fe-15%Al-2%TiB₂; д, е – Fe-15%Al-4%TiB₂.

Рисунок 4.26 — Поверхня руйнування зразків інтерметаліду і композитів на його основі після гарячого штампування (лівий ряд) і подальшого відпалу при 1300 °С (правий ряд)

Таким чином, застосування гарячого штампування інтерметаліду Fe-15%Al, а також композитів на його основі Fe-15%Al-2%TiB₂ і Fe-15%Al-

4%TiB₂ дозволяє отримувати щільні зразки. Однак під час інтенсивного розмелювання вихідних компонентів відбувається суттєве деформування пластичних порошків заліза і алюмінію, а також утворення на границях зерен оксидного прошарку. Саме тому введення зміцнюючих частинок бориду титану до алюмініду заліза, очевидно, не надало належного ефекту на властивості міцності, втім складно було б очікувати і поліпшення границь між частинками інтерметаліду як від впливу температури, так і боридних сполук. Необхідно вдаватися і до інших методів подрібнення пластичних порошків і, можливо, до іншої схеми подрібнення. В цілому, навіть в цьому випадку введення частинок бориду титану в алюмінід заліза дещо поліпшило механічні властивості матеріалу, тому можна очікувати більшого покращення в разі виключення оксидних прошарків в матеріалі.

4.5 Висновки за розділом 4

1. Використана в роботі технологічна схема спікання заготовок Fe + Al, незважаючи на істотне розпушування на стадії реакційного спікання, дозволяє отримати малопористі зразки (5 ~ 8%) з ізотропною і однорідною за фазовим складом металографічною структурою, що складається з пересиченого твердого розчину заліза A2 (Fe₃Al).

2. Міцність і тріщиностійкість алюмініду заліза ростуть з підвищенням температури спікання і особливо різко підвищуються після спікання при 1450 °C ($\sigma_{\text{виг}} = 980$ МПа, $\epsilon_{\text{виг}} = 0,21\%$, $K_{1c} = 24,5$ МПа·м^{1/2}, $\sigma_{\text{ст}} = 820$ МПа, $\epsilon_{\text{ст}}=10,8\%$), де відбувається закриття площинної пористості і утворення довершених міжчастинкових контактів. Підвищення рівня міцності і тріщиностійкості з ростом температури спікання супроводжується зміною механізму руйнування від міжчастинкового при температурі спікання до 1250 °C до транскристалітного для зразків, спечених при 1450 °C.

3. Алюмінід заліза, отриманий в результаті аргонно-дугового переплаву порошкової суміші характеризується крупнокристалічною структурою,

великою кількістю утворених карбідних включень і низьким рівнем механічних властивостей $\sigma_{\text{виг}} = 200 - 300$ МПа, $K_{1c} = 13$ МПа·м^{1/2}.

4. Імпульсне гаряче пресування сприяло різкому зменшенню пористості до значень менше 1%. При високотемпературному відпалі відбувається доущільнення зразків практично до компактного (безпористого) стану і підвищення якості контакту між частинками алюмініду заліза. Оптимальні умови термомеханічної обробки: гаряче пресування при 1050 °С або 1150 °С і відпал при 1350 °С.

5. В оптимальному структурному стані отриманому після ІПП при 1150 °С і відпалі 1350 °С зразок володіє практично 100% -ою щільністю, а досягнуті механічні властивості $\sigma_{\text{виг}} = 1000$ МПа, $\epsilon_p = 0,3\%$ і $K_{1c} = 30$ МПа·м^{1/2}, $\sigma_{\text{ст}} = 915$ МПа, $\epsilon_{\text{ст}} = 14,8\%$ помітно вище, ніж у кращих спечених зразків.

6. При високошвидкісному нагріванні і гарячому штампуванні зразків із суміші порошків Fe + Al (Fe₃Al) безпористий стан алюмініду заліза, високі якість границь і міцнісні властивості досягаються при температурі консолідації 1220 °С ($\sigma_{\text{виг}} = 900$ МПа, $K_{1c} = 27$ МПа·м^{1/2}).

7. Застосування термообробки (відпал 1300 °С) для штампованих зразків дозволяє підвищити механічні характеристики алюмініду заліза на 35%. А температура ущільнення 1100 °С є оптимальною температурою, де забезпечується висока якість границь між частинками, однофазний склад структури типу А2 і пористість не вище 1%. Проведення відпалу призводить до зміни механізму руйнування від переважно інтеркристалітного для штампованих зразків до транскристалітного для термооброблених зразків.

8. Розмелювання суміші порошків заліза і алюмінію в планетарному млині призводить до формування переважної маси частинок пластинчастої форми, морфологія яких зберігається в структурі сплаву після спікання, імпульсного гарячого пресування і гарячого штампування.

9. Алюмінід заліза Fe₃Al, отриманий з механоактивованих (розмелених) сумішей порошків, спіканням, внаслідок низької якості міжзерених границь характеризуються вкрай низькими значеннями основних механічних

характеристик. Застосування імпульсного гарячого пресування і гарячого штампування для консолідації розмелених сумішей порошоків, сприяє значному підвищенню щільності сплавів, а наступний високотемпературний відпал (при 1350–1450 °С) призводить до підвищення якості міжзерених границь, підвищенню ступеня міжчастинкового зрощування, коагулюванню сегрегації домішок та пор і, як результат, різкого підвищення міцності ($\sigma_{\text{виг}} = 1300$ МПа, $\epsilon_p = 0,08\%$ і $K_{1c} = 28$ МПа·м^{1/2}).

10. Високоенергетичне розмелювання суміші порошоків Fe, Al і TiB₂ сприяло рівномірному розподілу дисперсної фази. Показано, що найбільш високі властивості композиту отримані при введенні 2% дисперсних частинок. Найбільша міцність зразків, що випробовували на вигин, становить 1300 МПа. При збільшенні або зменшенні об'ємної частки частинок міцність знижується до 1000 – 1100 МПа.

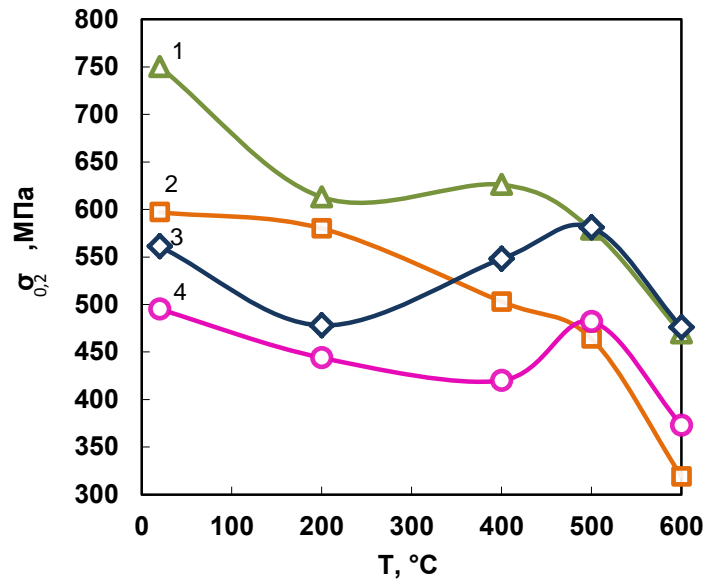
РОЗДІЛ 5

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІДІВ ЗАЛІЗА, ОТРИМАНИХ ЗА РІЗНИМИ ТЕХНОЛОГІЧНИМИ СХЕМАМИ

5.1 Залежність механічних характеристик алюмініду заліза Fe–Al від температури

З літературних джерел [10] відомо, що алюмініди заліза відносяться до класу матеріалів з аномальною температурною залежністю границі плинності, коли в певному температурному інтервалі завдяки особливим механізмам взаємодії рухомих дислокацій з дефектами структури матеріалу спостерігається зростання границі плинності при підвищенні температури. Цей ефект сам по собі є дуже важливим, адже дозволяє зберігати високу міцність матеріалу до високих температур. Але не менш важливим є наслідок дії цього механізму – різке зниження швидкісної чутливості напруження плину. В цьому діапазоні температур зміна швидкості деформації на декілька порядків мало впливає на зміну напружень [10, 12]. Така поведінка є сприятливою для підвищення опору повзучості, що робить ці матеріали конкурентноспроможними для довготривалої високотемпературної експлуатації.

Тому аналіз температурної залежності границі плинності досліджених матеріалів є відправною точкою для оцінки їх потенціалу стосовно високотемпературного використання. Температурні залежності границі плинності досліджених матеріалів наведені на рис. 5.1.



1 – спікання при 1450 °С, 2 – переплав із суміші порошків Fe–16%Al,
3 – гаряче штампування при 1100 °С+ відпал 1300 °С, 4 – гаряче
штампування при 750 °С+ відпал 1300 °С

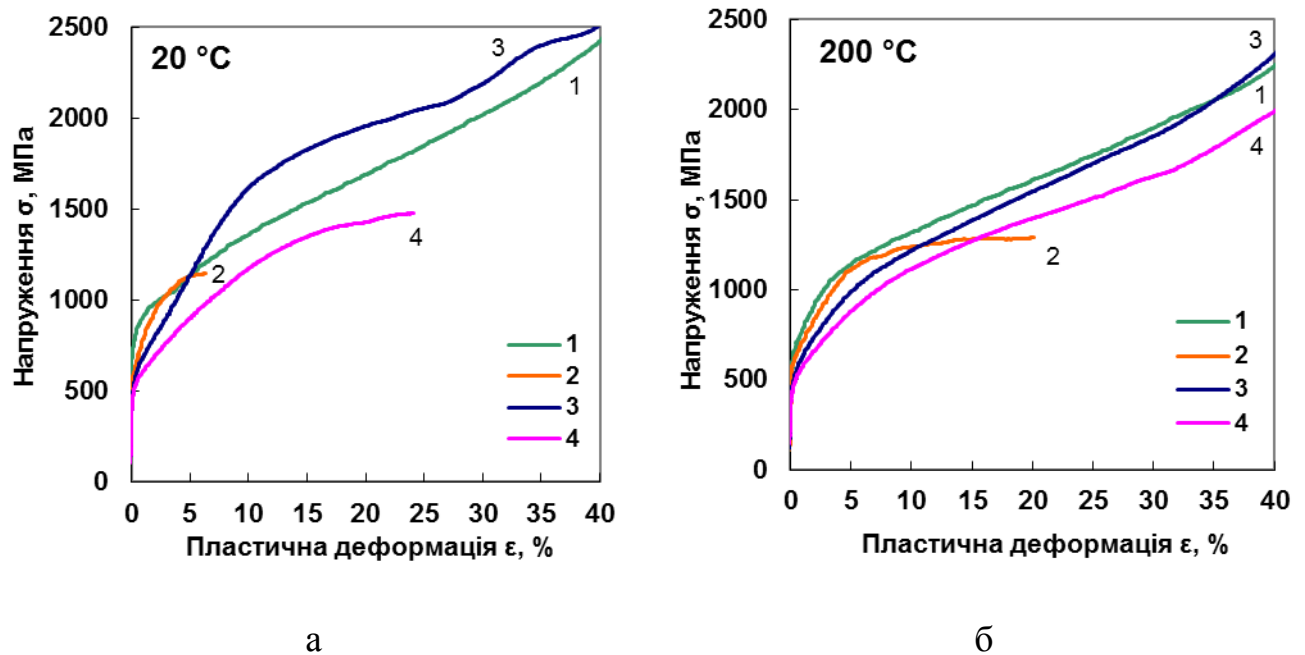
Рисунок 5.1 — Температурні залежності границі плинності досліджених матеріалів

Перш за все звернемо увагу на загальну тенденцію, яка спостерігається для всіх досліджених матеріалів. В усіх випадках границя плинності зберігається на високому рівні до температури 500 °С, після чого спостерігається її падіння. Це свідчить про перспективність використання порошкової технології для створення жароміцних виробів.

Найбільшу межу плинності при випробуваннях на стискання при кімнатній температурі мають спечені при 1450 °С зразки. Дещо нижчою межею плинності відзначаються гарячештаповані при 1100 °С матеріали, незважаючи на їх більш високу щільність і більш дисперсну структуру, що обумовлюється наявністю вищезгаданої розвиненої сітки міжчастинкових границь, що ослаблює міжчастинкову міцність матеріалу. Низька межа плинності штапованого при 750 °С алюмініду пов'язана з підвищеною пористістю.

Для уточнення характеру механізмів деформації при різних температурах для алюмінідів заліза, отриманих із застосуванням різних технологічних схем, були проведені випробування на стискання в температурному діапазоні 20 – 500 °С.

Як показали результати випробувань при кімнатній і відносно низьких температурах випробувань (до 200 °С) на початковій стадії деформації (при $\epsilon \leq 2,5\%$) інтенсивність наростання напруження помітно вище для спеченого і литого сплавів (рис. 5.2, а, б). Причиною зазначеного ефекту, ймовірно, може бути ущільнення при осаджуванні зразків із залишковою пористістю для спеченого матеріалу і підвищена концентрація елементів вкорінення в матриці литого сплаву, що сприяє гальмуванню дислокацій при відносно низьких температурах випробувань. Однак, при досягненні деяких значень деформації ущільнення пористого матеріалу припиняється, а механізм гальмування дислокацій при низьких температурах є ефективним тільки на початковій ділянці плинності, коли відбувається відрив дислокацій від атмосфер домішок. При підвищенні ступеня деформації понад 2,5% ці переваги зникають. У той же час, матеріал, отриманий гарячим штампуванням, проявляє значно більшу інтенсивність зміцнення зі зростанням ступеня деформації понад 5%, що можна пояснити позитивною роллю дисперсних частинок в підвищенні щільності дислокацій в дисперсно-зміцнених матеріалах. Необхідно зазначити, що якщо інтерметаліди, отримані методами порошкової металургії, не руйнуються при випробуваннях на стискання з деформаціями $\epsilon > 40\%$, то литий зразок руйнується вже при $\epsilon \approx 6\%$ при кімнатній температурі (рис. 5.2, а) і $\epsilon \approx 10\%$ – при 200 °С (рис. 5.2, б) внаслідок крупнозернистої структури і наявності крихких виділень в області міжзеренних границь.



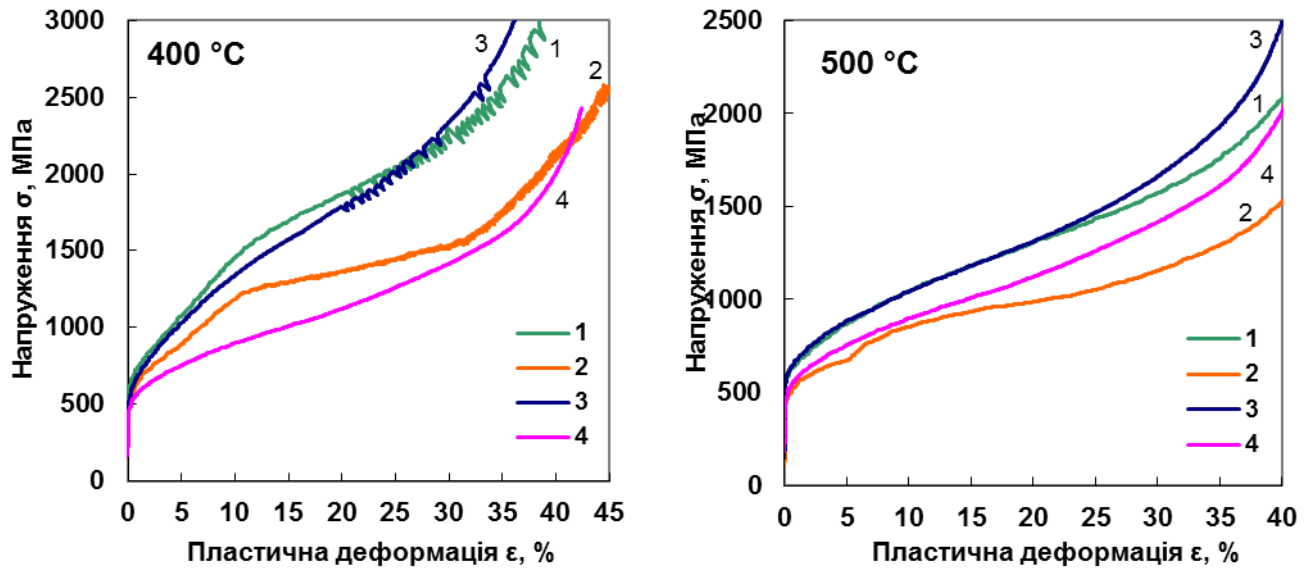
1 – спікання при 1450 °С, 2 – переплав із суміші порошоків Fe–16%Al,
 3 – гаряче штампування при 1100 °С+ відпал 1300 °С, 4 – гаряче
 штампування при 750 °С+ відпал 1300 °С температурах
 а – 20 °С та б – 200 °С

Рисунок 5.2 — Криві навантаження, для зразків випробуваних на стискання при помірних температурах

На особливу увагу заслуговують результати аналізу кривих навантаження в діапазоні температур аномальної температурної залежності межі плинності (400-500 °С) (рис. 5.3).

Перш за все, звертає на себе увагу, що всі діаграми навантаження головним чином порошкових матеріалів при випробуваннях при 400 °С мають ділянку де проявляється характерна «зубчастість» (рис. 5.3, а). Це є ознакою прояву механізму динамічного деформаційного старіння (ДДС), зумовленого ефектами динамічного блокування вільних дислокацій домішковими атомами і включеннями. Явище ДДС детально досліджено для компактних матеріалів на основі заліза в роботах [147, 148]. Встановлено [149, 150], що ефект ДДС зазвичай спостерігається в інтервалі температур 200–400 °С при швидкостях деформації $10^{-2} - 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, і обумовлений

взаємодією дислокацій з атомами вуглецю та азоту. При більш високих температурах деформаційне старіння завершується, оскільки дифузійна рухливість точкових дефектів збільшується, що обумовлює перехід до стадії дислокаційної повзучості.



а

б

1 – спікання при 1450 °С, 2 – переплав із суміші порошоків Fe–16%Al,

3 – гаряче штампування при 1100 °С+ відпал 1300 °С, 4 – гаряче

штампування при 750 °С+ відпал 1300 °С

а – 400 °С та б – 500 °С

Рисунок 5.3 — Криві навантаження, для зразків випробуваних на стиснення при помірних температурах

Різні теорії ДДС, що існують на даний момент, базуються на двох фізичних концепціях. Перший клас теорій, згідно з Котреллом [151,152], базуються на уявленнях про те, що при температурно-швидкісних умовах, коли рухливість атомів домішок співставна з рухливістю дислокацій під час деформації. В рамках цієї моделі пояснюється зубчата текучість та зміщення ефекту ДДС в область більш високих температур при підвищенні швидкості деформування.

Пізніше було показано, що в умовах гальмування дислокацій різними перешкодами (лісом дислокацій, частками, границями зерен та субзерен), більш вірогідним є квазістатичне старіння під час періоду очікування τ_w біля перешкоди. Такий підхід відноситься до концепції Фриделя – Мак-Кормика [15], [153]. Цей погляд дозволив пояснити не лише температурно-швидкісні ефекти ДДС, але й особливості формування ділянки зубчастої текучості, зокрема, залежність ступеню деформації на початку цієї ділянки ε_c від швидкості та температури випробувань від кількості домішок в матеріалі та низки структурних параметрів. Так, в роботі [154] запропонований формалізм, який трактує в термінах теорії дислокацій механізм впливу швидкості та температури випробування концентрації домішок та структури на параметр ε_c :

$$C - C_0 = (KD\tau_w)^{2/3}, \quad (5.1)$$

$$K = 3W_m/b^2kT; \quad (5.2)$$

$$D\tau_w \sim \frac{\varepsilon^{m+\beta}}{\dot{\varepsilon}} \cdot \exp\left(-\frac{Q_m}{kT}\right), \quad (5.3)$$

$$\varepsilon_c \sim \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{C_0^{3/2}}\right) \cdot \exp\left(\frac{Q_m}{kT}\right), \quad (5.4)$$

де C – концентрація домішок поблизу дислокації, D – коефіцієнт дифузії домішок, W_m – енергія зв'язку атому домішки з дислокацією, b – вектор Бюргерса дислокації, ε – деформація, $\dot{\varepsilon}$ – швидкість деформації, C_0 – середня концентрація домішки по об'єму, m та β – параметри, τ_w – період очікування поблизу перешкоди, Q_m – енергія активація дифузії домішок.

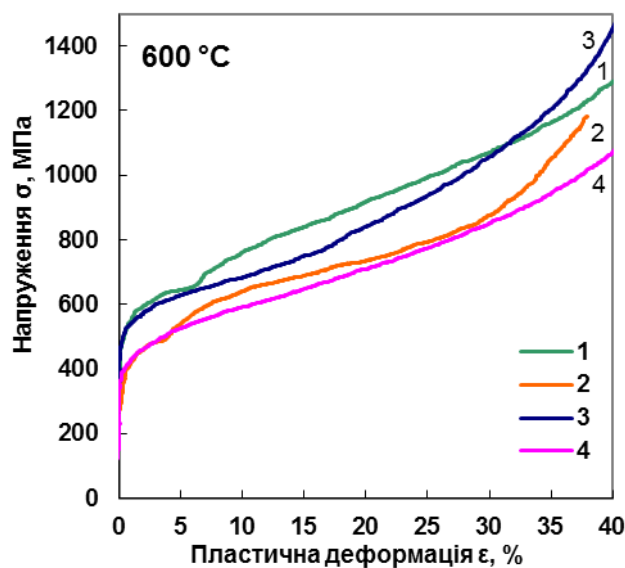
Існують вагомі аргументи для застосування цієї теорії для опису процесу ДДС на макрорівні. Зокрема рівняння 5.1 – 5.4 вказують на те, що при заданих зовнішніх умовах експерименту (температура та швидкість деформації) значення критичного ступеню деформації ε_c на початку зубчастої

ділянки текучості пов'язані з кількісним та якісним складом домішок, що взаємодіють з дислокаціями. З наведених даних видно, що деформація ϵ_c виходу в ефект ДДС в усіх досліджених матеріалах приблизно однакова. В деяких роботах [155] ефективність закріплення дислокацій домішками пов'язують з «висотою» (різницю в напруженні) зубців. Проте, як було показано в роботі [156] таке порівняння не є ефективним в пористих матеріалах, оскільки велика кількість дислокацій закінчують свій шлях на внутрішніх поверхнях матеріалу. В цьому випадку аномальне підвищення міцності фіксується, хоча зубці на діаграмах відсутні. Саме цим можна пояснити, що зубці більш чітко проявляються в сплаві штампованому при 1100 °С, ніж в спеченому зразку, хоча поведінка цих матеріалів дуже схожа в широкому діапазоні температур, що вказує на механізм ДДС в обох структурних станах. Значення напружень деформаційного зміцнення в діапазоні деформацій, де реалізується ефект ДДС (20-30 %) значно вищі, ніж при всіх інших температурах, а в литому стані перехід до цього механізму супроводжується різким збільшенням швидкості зміцнення.

Таким чином в порівнянні з малолегованими сплавами ОЦК заліза ефект ДДС зміщується до температури 400 °С. При цьому навіть при великих деформаціях стиснення (до 50%) зникнення «зубчастості» не спостерігається (рис. 5.3, а). Тобто, при цій температурі збільшення деформації не веде до «виходу» з ДДС. Але при температурі 500 °С зубці не фіксуються ні при якій деформації (рис.5.3, б). В малолегованому залізі за межами механізму ДДС відбувається різке зменшення міцності матеріалу. В досліджених сплавах ситуація інша: границя плинності при цій температурі навіть вища, ніж при 400 °С, а швидкість зміцнення залишається високою і при великих ступенях деформації. Це свідчить про включення додаткового механізму зміцнення, пов'язаного зі стримуванням руху дислокацій частками другої фази. Ці частки можуть мати технологічну природу, або утворюватись внаслідок статичного та динамічного старіння. В цьому сенсі «брудні» порошкові технології можуть стати в нагоді для отримання високоміцних

високотемпературних станів, а вміст домішків є основним структурним фактором, що визначає зміцнення. Оскільки всі зразки були отримані з однакових вихідних порошоків, при випробуваннях на стиснення при 500 °С близькими виявляються не тільки значення границі плинності, але і характер зміцнення в усьому діапазоні деформацій.

Нарешті, зразки, що випробувані на стиснення при температурі 600 °С демонструють зниження границі плинності та демонструють інші закономірності зміцнення (рис. 5.4). На перший погляд, така поведінка свідчить про остаточний вихід з механізмів деформації, де проявляються аномальне зміцнення. Проте, слід звернути увагу на велику швидкість зміцнення на початковій ділянці діаграм (від 0 до 3%) навантаження, яка навіть вища, ніж при інших температурах. Це явище дуже важливе для підвищення опору високотемпературній повзучості і потребує ретельного вивчення.

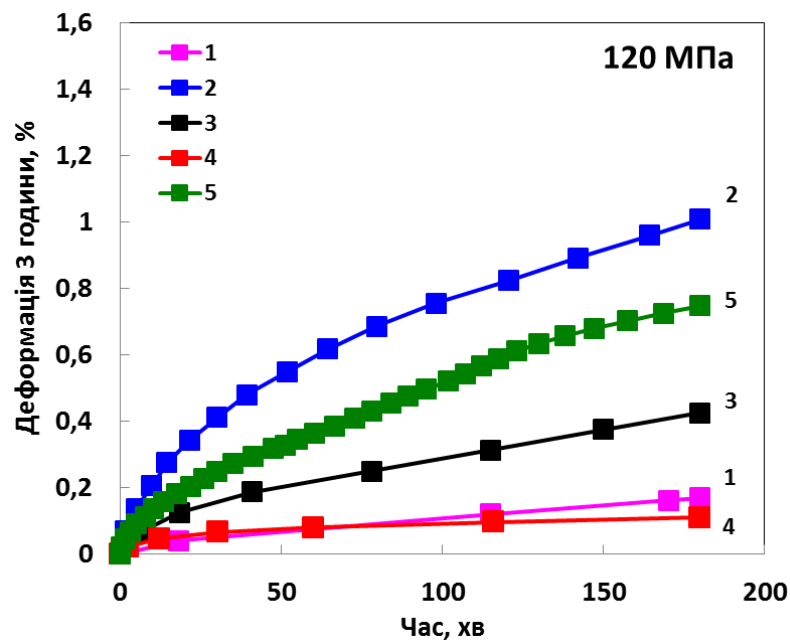


- 1 – спікання при 1450 °С, 2 – переплав із суміші порошоків Fe–16%Al,
 3 – гаряче штампування при 1100 °С+ відпал 1300 °С, 4 – гаряче
 штампування при 750 °С+ відпал 1300 °С

Рисунок 5.4 – Криві навантаження, для зразків випробуваних на стиснення при температурі 600 °С

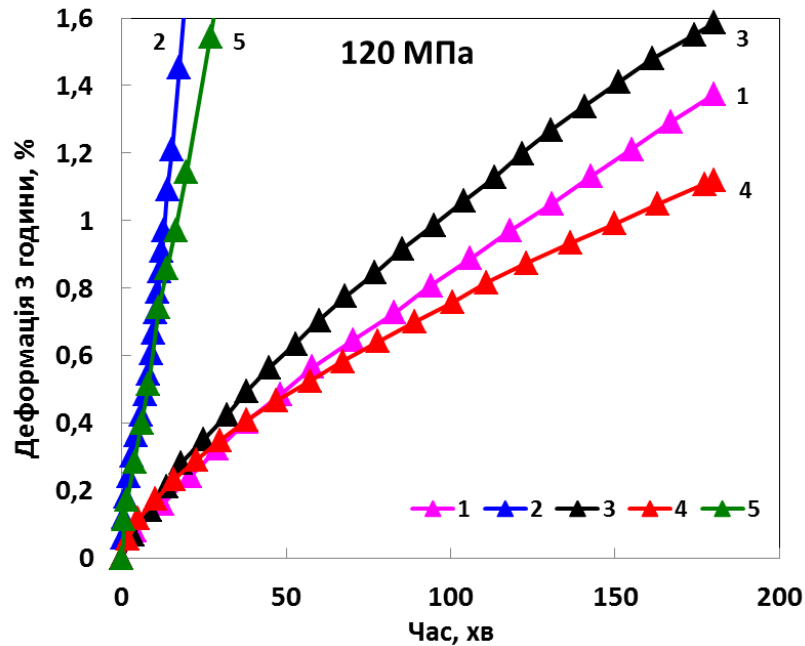
5.2 Повзучість алюмінідів заліза, отриманих з використанням різних технологічних схем

Для дослідження на повзучість були відібрані зразки алюмініду заліза, що отримані за різними порошковими технологіями. Результати випробувань на повзучість з навантаженням 120 МПа за температур 600 та 650 °С наведені на рис. 5.5 та 5.6, відповідно.



1 – спікання при 1450 °С, 2 – переплав із суміші порошоків Fe–16% Al,
 3 – гаряче штампування при 950 °С+ відпал 1300 °С, 4–гаряче
 штампування при 1100 °С+відпал 1300 °С, 5–гаряче штампування при
 1220 °С+ відпал 1300 °С

Рисунок 5.5 — Криві повзучості у координатах «деформація – час» для сплавів алюмініду заліза за температури 600 °С при навантаженні 120 МПа



1 – спікання при 1450 °С, 2–переплав із суміші порошків Fe–16%Al,
 3 – гаряче штампування при 950 °С+ відпал 1300 °С, 4–гаряче
 штампування при 1100 °С+відпал 1300 °С, 5–гаряче штампування при
 1220 °С+ відпал 1300 °С

Рисунок 5.6 — Криві повзучості у координатах «деформація – час» для сплавів алюмініду заліза за температури 650 °С при навантаженні 120 МПа

На кривих повзучості добре вирізняються фаза нестійкої повзучості, де швидкість накопичення деформації поступово зменшується з часом та фаза сталої повзучості, де деформація збільшується з постійною швидкістю. Перехід між першою та другою стадією відбувався приблизно через годину, точні значення, що відповідають моменту переходу наведені в табл. 5.1. Деформація наприкінці першої стадії складає приблизно половину від сумарної деформації, що накопичується за 3 год, завдяки цьому існує достатньо великий діапазон на кривій час – деформація, де спостерігається лінійна залежність, тобто існує стадія сталої повзучості. Розраховані значення швидкості деформації кожного з випробуваних зразків наведено в табл. 5.1, там же наведено кінцеві значення деформації, яку демонструють матеріали після 3 год випробування на повзучість.

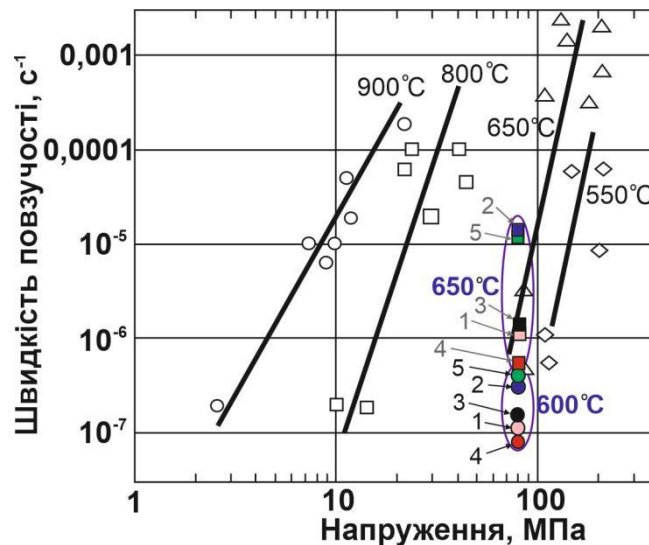
Таблиця 5.1 — Параметри повзучості алюмініду заліза Fe–16%Al, який випробовували на згин напруженням 120 та 138,5 МПа при температурі 600 °С

Склад	σ , МПа	$\dot{\epsilon}$, 1/сек	ϵ , % 3 год	Кінець I стадії, хв
Температура випробувань 600 °С				
ГШ 1100 °С + відпал 1300 °С	120	$0,78 \cdot 10^{-7}$	0,128	80
Спінання при 1450 С	120	$0,123 \cdot 10^{-6}$	0,17	115
ГШ 950 °С + відпал 1300 °С	120	$0,286 \cdot 10^{-6}$	0,425	41
ГШ 1220 °С + відпал 1300 °С	138,5	$0,664 \cdot 10^{-6}$	0,425	60
Переплав	120	$0,517 \cdot 10^{-6}$	1,008	98
Температура випробувань 650 °С				
ГШ 1100 °С + відпал 1300 °С	120	$0,728 \cdot 10^{-6}$	1,12	111
Спінання при 1450 С	120	$1,11 \cdot 10^{-6}$	1,37	58
ГШ 950 °С + відпал 1300 °С	120	$1,31 \cdot 10^{-6}$	1,586	60
ГШ 1220 °С + відпал 1300 °С	138,5	$11,1 \cdot 10^{-6}$	7	31
Переплав	120	$16,94 \cdot 10^{-6}$	10	10

Результати експериментів показують, що всі досліджені матеріали демонструють задовільні, як для алюмінідів заліза властивості. Порівняння отриманих результатів з узагальненими даними, що до опору повзучості матеріалів цього класу (рис. 5.7) показує, що за обраних умов випробувань значення швидкості повзучості є співставними, а в деяких випадках навіть перевершують результати, що наводяться в літературних джерелах.

Згідно даних таб. 5.1 швидкість деформації в зразках, які випробувані при температурі 600 °С змінюється в діапазоні $10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а при 650 °С в діапазоні $10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. За 3 год випробувань на повзучість сумарна деформація зразків при 600 °С сягає приблизно від 0,1 до 1 %, а при 650 °С приблизно в 10 раз більша. Найбільший опір повзучості при обох температурах демонструють зразки 4 (гарячештампований) та 1(спечений),

згідно даних наведених в розділі 5.1 саме ці 2 матеріали демонструють найвищу міцність при температурах 400, 500, 600 °С при короткочасних статичних випробуваннях. Така відповідність свідчить про те, що за більш високотемпературних умов повзучості в досліджених класах матеріалів все ще зберігається дислокаційний механізм деформації, за наявності якого вплив домішок та дисперсних часток підвищує опір повзучості в даних матеріалах.



1 – спікання при 1450 °С, 2–переплав із суміші порошоків Fe–16%Al, 3 – гаряче штампування при 950 °С+ відпал 1300 °С, 4–гаряче штампування при 1100 °С+відпал 1300 °С, 5–гаряче штампування при 1220 °С+ відпал 1300 °С

Рисунок 5.7 — Графік, що вказує на роль вмісту алюмінію у швидкості повзучості сплавів Fe-Al у широкому діапазоні температур. Дані взяті з широкого кола літературних джерел

5.3 Дослідно–промислова апробація розробленої технології

Дизельні двигуни характеризуються високою надійністю, економічністю, «тяговитістю» і витривалістю. Особливістю дизельного двигуна є високий тиск в камері згорання, за рахунок якого і відбувається займання паливної суміші. Цей тиск значно перевершує тиск в бензинових

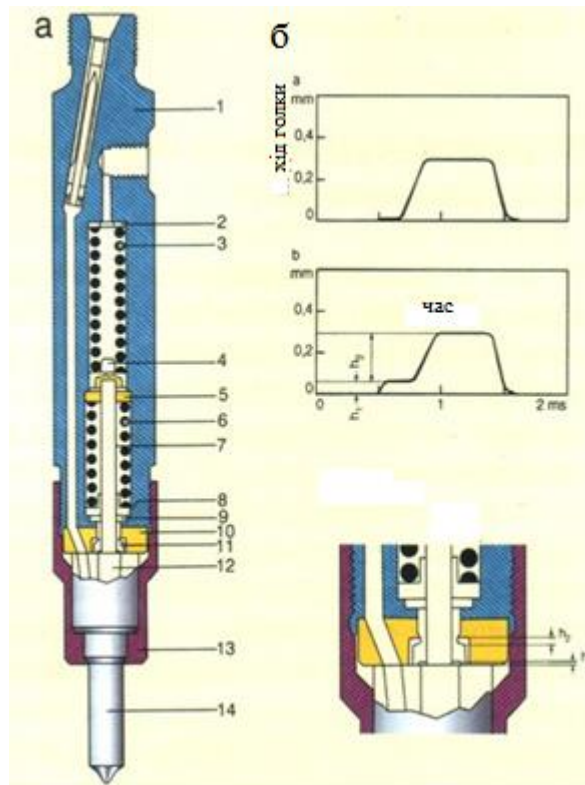
ДВЗ. Технічний стан елементів паливної системи обумовлює ефективну потужність двигуна, характер пуску і роботи дизеля, витрату палива і його питому економію. Великий знос елементів системи живлення може викликати різке зниження технічних характеристик двигуна аж до його відмови. На частку паливної апаратури відбувається близько 70% всіх відмов дизельних двигунів. Найбільш інтенсивне зношування доводиться на частку плунжерних пар ПНВТ і форсунок, а також знижуються пружні властивості пружин.

Розрахунки показують, що дизель великовантажного автомобіля або трактора в сучасних умовах експлуатації перевитрачатиме в середньому в рік 2–3 тонни палива і збільшує викид в атмосферу шкідливих компонентів: СО – на 100–150 кг, СН – на 30–50 кг. При регулярній діагностиці та подальшому оперативному технічному обслуговуванню можливо істотно знизити паливні втрати і продовжити термін служби дизельного двигуна на 15–20%. При своєчасному виявленні та усуненні несправності однієї форсунки (розкоксовка розпилювача, промивка, притирання, регулювання тиску) за ті ж 10 тис. км пробігу економія палива становить 10–15 кг.

Форсунка

На особливу увагу заслуговують двопружинні форсунки (рис 5.8). Вони представляють більш вдалий варіант механічної форсунки безпосереднього впорскування. Робота механічної форсунки досить жорстка: з огляду на особливості її конструкції, впорскування палива відбувається ривками, що призводить до гучної роботи двигуна. А перевага двопружинних форсунок полягає в тому, що подача палива в них відбувається в два етапи. Для цього і потрібні ці дві пружини. Принцип їх роботи такий, що при подачі палива під голку, відбувається продавлювання слабкої першої пружини. І проводиться невелике попереднє впорскування палива (близько 20% від загальної дози). Після чого тиск в магістралі залишається ще високим, і голка розпилювача продовжує рухатися далі, продавлюючи більш потужну другу пружину. І тільки після її продавлювання здійснюється подача основної порції палива.

Різниця тисків упорскування для відкриття першого і другого ступеня не дуже велика, що забезпечує плавність подачі палива. Такий підхід – поділ дози палива на дві фази, дозволив підвищити рівномірність, ефективність і повноцінність згоряння суміші. Дизельний двигун став витрачати менше пального, знизилася кількість токсичних домішок у вихлопних газах.



- 1 – корпус форсунки,
- 2 – шайба регулювальна,
- 3 – потужна пружина,
- 4 – грибок потужної пружини,
- 5 – шайба, що направляє штовхач форсунки,
- 6 – слабка пружина,
- 7 – штовхач форсунки,
- 8 – грибок слабкої пружини,
- 9 – шайба регулювальна,
- 10 – проставка,**
- 11 – опорна втулка,
- 12 – голка розпилювача,
- 13 – гайка розпилювача,
- 14 – розпилювач.

а – загальна схема двопружинної форсунки, б – порівняння графіків ходу голки (1 – класична, однопружинна форсунка, 2 – двопружинна форсунка).

Рисунок 5.8 — Двопружинна механічна форсунка безпосереднього впорскування

Правилами технічної експлуатації визначені терміни періодичного контролю, а при необхідності відновлення і регулювання паливних насосів і форсунок. Так, огляд і профілактику паливних насосів високого тиску (ПНВТ) великих дизелів виробляють через 4–6 тис. год., а форсунок - через 600–1000 годин нормальної роботи. У високооборотних дизелів терміни відповідно в 2–3 рази менше.

Умови роботи форсунок дуже важкі – вони схильні до впливу колосальних тисків і теплових навантажень. Впорскування починається при

температурі в камері згоряння 700 – 900 °С і тиску 3 – 6 МПа, а закінчується при температурі до 2000 °С і тиску 10 – 11 МПа. Так, наприклад, при частоті обертання двигуна з механічною системою уприскування 2000 об/хв голка розпилювача піднімається і з ударом сідає на своє посадкове місце близько 17 разів на секунду, а тиск в механічній форсунці досягає 20 МПа.

На практиці, найбільш часто в паливній форсунці відмова виникає з вини розпилювача, а також зношування наступних деталей форсунок: гайка розпилювача, проставка, корпус форсунки, грибок форсунки. Знос утворюється в місцях контакту деталей і обумовлений впливом ударних навантажень (механічне зношування). Виникають тріщини, поглиблення, подряпини, пластична деформація, лінійні спотворення з'єднань (зміна кроку голки, зниження довжини грибка форсунки і т.д.). Елементи паливної форсунки також можуть зношуватися під впливом корозії (корозійне зношування), механічних частинок, які містяться в дизельному паливі (абразивне зношування), а також з огляду на ерозійну дію протоки палива у місцях, зі зміною геометрії прохідного перетину паливних каналів.

Проставка

Проставки форсунок дизельних двигунів (рис.5.9) виготовляються з високоякісних сталей, які характеризуються здатністю працювати при підвищених температурах і мають високий рівень міцності і зносостійкості, наприклад, сталь ШХ15, ХВГ, 18Х2Н4МА.

Проставка є змінною деталлю форсунки, тобто ремонту проставки не підлягають. Після інтенсивної роботи форсунки проставки бракуються в разі появи рисок і слідів корозії на поверхні проставки, а також при зношенні проставки – зменшенні висоти нижче допустимого рівня.

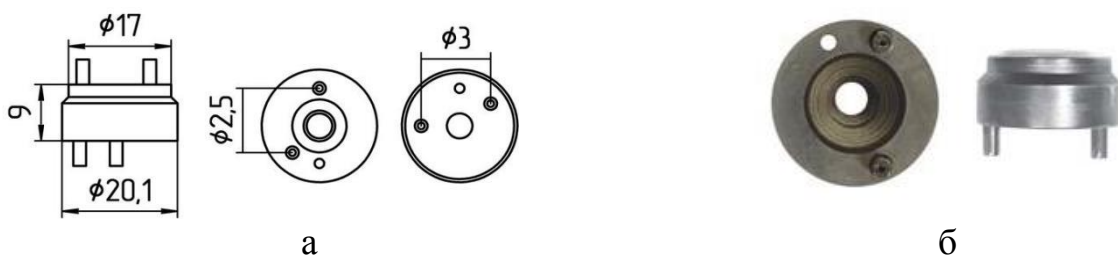


Рисунок 5.9 — Креслення проставки і готовий промисловий виріб (проставка) зі сталі 18Х2Н4МА

5.3.1 Отримання заготовки композиційного матеріалу Fe-15%Al-2%TiB₂

Для виготовлення заготовки проставки форсунки був обраний композит на основі алюмініда заліза Fe-15%Al-2%TiB₂. Даний склад композиту при дослідженнях показав високі характеристики міцності і твердості, що має забезпечити підвищений ресурс роботи проставки.

Перший етап – підготовка суміші порошків для одержання композиційного матеріалу Fe-15%Al-2%TiB₂. Для виготовлення композиту на основі алюмініду заліза використовували промислові порошки заліза марки ПЖР-3.200.28 з розміром частинок 50–200 мкм, алюмінію ПА-4, з розміром частинок 40–140 мкм і борида титану TiB₂, з розміром частинок 3–7 мкм. З метою отримання дрібнозернистої структури з великих вихідних порошків операцію диспергування порошку заліза поєднали з операціями змішування всіх трьох компонентів сплаву. Таким чином, суміш порошків композиту Fe-15%Al-2%TiB₂ готували розмелом-змішуванням порошків заліза, алюмінію і борида титану в зазначених масових співвідношеннях в планетарному млині протягом 20 хв в середовищі спирту. Розмельні тіла планетарних барабанів – кульки зі сталі ШХ15 діаметром 6 і 10 мм. Після розмелу суміш висушували в нормальних умовах протягом доби і просіювали через сито.

Другий етап – підготовка порошкових зразків для подальшого синтезу і консолідації. З порошкових сумішей під тиском 500 МПа пресували циліндричні зразки діаметром 35 мм і висотою 16 мм. Отримані зразки поміщали в сталеві контейнери і герметично запресовували (рис. 5.10, а). Такі контейнери використовувалися для захисту зразків від окислення при взаємодії з киснем від повітряного середовища під час штампування. Контейнер складається зі сталеві втулки, внутрішнім діаметром 35,5 мм,

зовнішнім діаметром 42 мм і висотою 24 мм, а також двох кришок діаметром 35 мм і товщиною 1 мм.



а



б



в



г

а – спресовані зразки із суміші порошків Fe–15% Al–2% TiB₂ та сталевий контейнер, б – зразки композиту Fe–15% Al–2% TiB₂ після гарячого штампування в контейнері при температурі 1150 °С, в – зразки-заготовки композиту Fe–15% Al–2% TiB₂ після зачистки облою, г – деталь проставка, яку виготовлено із штампованої заготовки Fe–15% Al–2% TiB₂.

Рисунок 5.10 — Технологічний цикл отримання порошкової заготовки із композиту Fe–15% Al–2% TiB₂ для виготовлення проставки

Третій етап – нагрівання, синтез алюмініду заліза і утворення композиту Fe–15% Al–2% TiB₂. Герметично запресовані в контейнери зразки занурювали в попередньо нагріту до температури 1150 °С піч на 20 хв, де повністю нагрівалися зі швидкістю понад 200 °С/хв. У піч під тиском подавався аргон. За час швидкого нагрівання в зразках відбувався синтез

алюмініду заліза і до закінчення прогріву зразок складався з двох фаз – алюмініду заліза Fe-15мас.% Al (Fe_3Al) і боріда титану (TiB_2).

Четвертий етап – консолідація порошкової заготовки (рис. 5.10, б). Ущільнення нагрітого і синтезованого зразка проводили методом гарячого штампування в напівзакритому штампі. Штампування здійснювали на повітрі на дугостаторному пресі ФА–1732 із зусиллям 1600 кН, швидкість повзуна при штампуванні становила 1 м/с.

П'ятий етап – обрізання облою зі сталевого контейнера від ущільненої заготовки Fe–15мас.% Al–2% TiB_2 (рис.5.10, в).

Шостий етап – термічна обробка заготовки з композиту на основі алюмініду заліза. Термічну обробку у вигляді відпалу проводили в індукційній печі при температурі 1300 °С з ізотермічною витримкою при кінцевій температурі 30 хв.

5.3.2 Експлуатаційні випробування експериментальної проставки форсунки дизельного двигуна

Для експлуатаційних випробувань експериментальної проставки форсунки використовували дизельний восьмициліндровий двигун КАМАЗ 740.30 з турбонаддувом, з потужністю 260 к.с., об'єм якого становить 10,85 літрів. Такий потужний агрегат може використовуватися на вантажних автомобілях (КАМАЗ, КРАЗ), автобусах, тракторах сільськогосподарського та промислового призначення, енергоустановках та силових установках важких кранів та суден.

Експериментальну проставку із композиційного матеріалу Fe-15%Al-2% TiB_2 (рис. 5.10, г) встановлювали в форсунку 33.1112010-03, яка працювала в паливному ланцюгу двигуна КамАЗ-740.

Форсунку відрегулювали на тиск початку впорскування $26,5^{+0,8}$ МПа. Регулювання проводили на спеціальному стенді (ДСТУ ГОСТ 10579-88). Для перевірки герметичності розпилювача по замикаючому конусу голки і

відсутності підтікання в місцях ущільнення ліній високого тиску, в форсунці створювали тиск палива на 1-1,5 МПа нижче тиску початку впорскування. При цьому протягом 15 секунд не спостерігали підтікання палива з отворів розпилувача. Герметичність в місцях ущільнення лінії високого тиску перевіряли при витримці тиском протягом 2-х хвилин – на верхньому торці гайки розпилувача при установці форсунки під кутом 15° до горизонтальної поверхні не утворювалися краплі палива. Рухливість голки перевіряли прокачуванням палива через форсунку, відрегульовану на заданий тиск початку впорскування на опресовочному стенді, при частоті впорскування 30–40 за хвилину.

Технічний огляд форсунки проводили через 1000 мотогодин роботи двигуна. Згідно з ремонтно-технологічними картами проставка перевіряється на зменшення висоти деталі та вважається працездатною при номінальній висоті $8,9^{+0,1}$ мм, а при висоті проставки менше 8,89 мм дана деталь бракується та підлягає заміні в форсунці.

Встановлено, що висота експериментальної проставки із композиту Fe–15%Al–2%TiB₂ за 1000 мотогодин роботи зменшилася з 9,00 мм до 8,95 мм. На промислових проставках із сталі 18X2H4MA висота деталі зменшилася з 9,00 мм до 8,92 мм. Глибоких рисок та дефектів на поверхнях проставок не виявлено.

За проведеними випробуваннями сталюї та композиційної проставок в умовах ТОВ «Інженерний центр «Комозит – Сервіс» виявлено, що зношування проставки з композиту на основі алюмініду заліза менше в 1,6 рази порівняно з промисловою. (Акт використання результатів дисертаційної роботи від 27.01.21 р.).

За результатами промислової апробації розроблений композиційний матеріал Fe–15%Al–2%TiB₂ рекомендується для виготовлення проставок форсунок дизельних двигунів.

5.4 Висновки за розділом 5

1. Алюмініди заліза, отримані за різними порошковими технологіями, демонструють характерну для даного класу матеріалів аномальну температурну залежність межі текучості з максимумом при 500 °С. Найбільше значення високотемпературної міцності демонструють спечені і штамповані порошкові матеріали, створені за оптимальними технологічними режимами. Значення границі плинності порошкового алюмініду заліза при стисканні при підвищених температурах становлять 500 – 600 МПа, що на 25 – 40% перевершує границю плинності литих матеріалів аналогічного складу.
2. Експрес-тести на високотемпературну повзучість показали, що швидкість деформації зразків, що випробувані при температурі 600 °С змінюється в діапазоні $10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а при 650 °С в діапазоні $10^{-6} - 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. За 3 год випробувань на повзучість сумарна деформація зразків при 600 °С сягає приблизно від 0,1 до 1 %, а при 650 °С приблизно в 10 раз більша. Найбільший опір повзучості при обох температурах демонструють гарячештампований та спечений порошкові зразки. За здатністю опиратися повзучості отриманий штампуванням порошковий алюмінід заліза показав кращі результати порівняно з існуючими литими аналогами.
3. Розроблені матеріали та технологічний процес їх виготовлення пройшли дослідно-промислову апробацію на підприємстві ТОВ «Інженерний центр «Композит-Сервіс». За результатами порівняльних випробувань встановлено, що після 1000 мотогодин експлуатації інтенсивність зносу контактної поверхні проставки, виготовленої із композиту на основі алюмініду заліза, в 1,6 разів нижче, ніж промислової проставки із сталі 18Х2Н4МА.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі реалізований комплексний підхід до вирішення проблеми структуроутворення та формування механічних властивостей в порошковому алюмініді заліза, який полягає в послідовному аналізі та оптимізації складу та структури на кожному технологічному етапі та вирішена актуальна науково-технічна задача отримання виробів шляхом спікання, імпульсного гарячого пресування або гарячого штампування.

1. Нагрівання спресованих зразків з порошкових сумішей Fe + Al, внаслідок високої екзотермічності реакції взаємодії елементів суміші, супроводжується різким зростанням об'єму останніх, і наступним збільшенням густини з ростом температури спікання до 950 °С. Різка усадка до щільного стану відбувається вище температур 1350–1400 °С.

2. Результати аналізу рентгенограм зразків, спечених при різних температурах, показали, що при підвищенні температури спікання відбувається поступова зміна фазового складу. При температурі спікання 560 °С утворюється фаза Al_5Fe_2 . Після тривалої витримки при температурі 600 °С поряд з цією фазою з'являється невелика кількість фази FeAl (A2). При підвищенні температури до 700 °С кількість даної фази збільшується до 25%. І, нарешті, при температурах спікання 930 °С і вище спостерігається тільки фаза FeAl (A2).

3. Різке збільшення густини і зменшення електроопору відбувається після спікання при 1350–1450 °С, при температурі спікання 1450 °С відбувається практично повне закриття площинної пористості і утворення довершених міжчастинкових контактів. Отриманий алюмінід заліза характеризується структурою A2 і має високу міцність та задовільну пластичність. Отримано комплекс механічних властивостей: $\sigma_{\text{виг}} = 940$ МПа, $K_{1C} = 23,8$ МПа·м^{1/2}, $\sigma_{0,2\text{ст}} = 810$ МПа, $\varepsilon_{\text{ст}} = 10,5$ %.

4. Імпульсне гаряче пресування дозволяє отримувати практично безпористі зразки при температурах ущільнення 1050 °С і 1150 °С.

Подальший відпал при температурі 1350°C дозволяє отримати якісний контакт між частинками і, як наслідок, підвищити механічні властивості. Міцність на вигин для цих зразків становить близько 1000 МПа, тріщиностійкість – 30 МПа·м^{1/2}.

5. Встановлено, що при використанні технології гарячого штампування з високошвидкісним нагріванням суміші порошків Fe+Al безпористий та однофазний алюмінід заліза можна отримати при температурах штампування не нижче 1100 °С. Ізотермічний відпал штампвок при 1300 °С покращує якість контактів і підвищує міцність і тріщиностійкість на 30–50 %. При оптимальних технологічних режимах міцність штампвок досягає 1000–1200 МПа, а тріщиностійкість 28–32 МПа·м^{1/2}.

6. Відпрацьовані на двокомпонентних системах технологічні режими штампування були використані для отримання дисперсно-зміцнених композитів на основі алюмінідів заліза. Високоенергетичне розмелювання суміші порошків Fe, Al і TiB₂ сприяло рівномірному розподілу дисперсної фази. Показано, що найбільш високі властивості композиту отримані при введенні 2% дисперсних частинок. Найбільша міцність зразків, що випробовували на вигин, становить 1300 МПа. При збільшенні або зменшенні об'ємної частки частинок міцність знижується до 1000–1100 МПа.

7. Результати оцінки механічних характеристик в діапазоні температур 20–600 °С алюмініду заліза, який отримували із застосуванням різних технологій, показали, що у всіх трьох випадках з підвищенням температури випробувань до 500 °С межа плинності алюмінідів зменшується незначно, а помітне її падіння спостерігається тільки при більш високих температурах випробувань. Значення межі плинності при стисканні при підвищених температурах для порошкових алюмінідів становить 500–600 МПа, що на 25–40% перевершує границю плинності литих матеріалів аналогічного складу.

8. При випробуваннях на стискання отриманих матеріалів в діапазоні температур 20–600 °С встановлено прояви ознак механізму динамічного деформаційного старіння при температурі деформації 400 °С, який характеризується "зубчастою" формою кривої навантаження і підвищеною інтенсивністю наростання напруження, що свідчить про включення додаткового механізму зміцнення, пов'язаного зі стримуванням руху дислокацій включеннями іншої фази. За здатністю опиратися повзучості отримані порошкові матеріали показали кращі результати порівняно з існуючими литими аналогами.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ильин А.П. Получение и свойства электровзрывных нанопорошков и сплавов /А.П. Ильин, О.Б. Назаренко, Д.В. Тихонов, Г.В. Яблуновский // ФГНУ «НИИ высоких напряжений». (2009):№ 6 .3-10.
2. Интерметаллические соединения. Перев. с англ. В. А. Брыксина, В.В. Вавиловой, С. Н. Горина/ Под ред. И.И. Корнилова. *Металлургия* (1970): 440.
3. Банных, О. А., and К. Б. Поварова. "Перспективы создания жаропрочных и жаростойких сплавов и интерметаллических соединений. *Новые металлические материалы*. – К.: ИЭС им. Е.О. Патона (1989): 29-33.
4. Банных, О. А., and К. Б. Поварова. "Интерметаллиды – новый класс легких жаропрочных и жаростойких материалов." *Технология легких сплавов* 5 (1992): 26-32.
5. Stoloff, Norman S., and Vinod K. Sikka. *Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds*. Springer Science & Business Media, 2012.
6. Liu, Chain Tsuan, Robert Wolfgang Cahn, and Gerhard Sauthoff, eds. *Ordered intermetallics: physical metallurgy and mechanical behaviour*. Vol. 213. Springer Science & Business Media, 2012.
7. Sauthoff, Gerhard. "Intermetallics: Characteristics, Problems and Prospects." *Basics of Thermodynamics and Phase Transitions in Complex Intermetallics*. 2008. 147-188.
8. Deevi, S. C., and V. K. Sikka. "Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications." *Intermetallics* 4.5 (1996): 357-375.
9. Sikka, Vinod K., and Seetharama C. Deevi. "Structural Applications for General Use." *Intermetallic Compounds* (2002): 501-518.
10. Palm Martin, Frank Stein, and Gerhard Dehm. "Iron aluminides." *Annual Review of Materials Research* 49 (2019): 297-326.

11. Palm, Martin. "Fe–Al materials for structural applications at high temperatures: Current research at MPIE." *International journal of materials research* 100.3 (2009): 277-287.
12. McKamey, C. G., et al. "A review of recent developments in Fe₃Al-based alloys." *Journal of Materials Research* 6.8 (1991): 1779-1805.
13. McKamey, C. G. "Iron aluminides." *Physical metallurgy and processing of intermetallic compounds*. Springer, Boston, MA, (1996). 351-391.
14. Stoloff, N. S. "Iron aluminides: present status and future prospects." *Materials Science and Engineering: A* 258.1–2 (1998): 1–14.
15. Guo, Jian-ting, et al. "Effect of Alloying Element on Mechanical Properties of Fe₃Al and FeAl Alloys." *Acta Metallurgica Sinica(English Edition) Series A* 3.4 (1990): 249–255.
16. Hanus, Pavel, et al. "Mechanical properties of a forged Fe–25Al–2Ta steam turbine blade." *Intermetallics* 18.7 (2010): 1379–1384.
17. Huang, Y. D., W. Y. Yang, and Z. Q. Sun. "Improvement of room temperature tensile properties for Fe₃Al-based alloys by thermomechanical and annealing processes." *Materials Science and Engineering: A* 263.1 (1999): 75-84.
18. Schneibel, J. H., and S. C. Deevi. "Processing and mechanical properties of iron aluminide composites containing oxide particles." *Materials Science and Engineering: A* 364.1–2 (2004): 166–170.
19. Zhang, Xinghua, et al. "Microstructures and mechanical properties of Fe–28Al–5Cr/TiC composites produced by hot-pressing sintering." *Materials Science and Engineering: A* 528.22-23 (2011): 6819–6824.
20. Peng, L. M., et al. "High strength and high fracture toughness ceramic– iron aluminide (Fe₃Al) composites." *Materials Letters* 60.7 (2006): 883-887.
21. Park, B. G., et al. "Mechanical properties of in situ Fe₃Al matrix composites fabricated by MA–PDS process." *Intermetallics* 14.6 (2006): 660-665.
22. J. S. Sheasby, *Powder metallurgy of iron–aluminum*, Int. J. Powder Metall. Powder Technol. 15 (1979) 301–305.

23. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: пер. с англ. /Под ред. Л.А. Петровой.- М.: Металлургия, 1985. 184 с.
24. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник / Под ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица.- М.: Металлургия, 1986. 440 с.
25. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44. Справочник: ВЗТ.: Т.1.-М.: Машиностроение, 1996. 992с.
26. F. Stein, "The binary Fe-Al system:part 1," Summer school on iron aluminides, Prague, 2009.
27. Palm, Martin. "Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe–Al-based alloys." *Intermetallics* 13.12 (2005): 1286-1295.
28. Sikka V. K. "Processing and applications of iron aluminides". Annual meeting of the Minerals, Metals and Materials Society, San Francisco, CA (United States),27 Feb - 3 Mar 1994).
29. C.G. McKamey, C.T. Liu, J.V. Cathcart, S.A. David, and E. H. Lee, Evaluation of Mechanical and Metallurgical Properties of Fe₃Al-Based Aluminides, ORNL/TM-10125 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, September 1986).
30. Sikka, V. K., et al. "Melting and casting of FeAl-based cast alloy." *Materials Science and Engineering: A* 258.1-2 (1998): 229-235.
31. Sundar, R. S., et al. "Processing of iron aluminides." *Materials Science and Engineering: A* 258.1-2 (1998): 219-228.
32. Kuentzler, R. "Ordering effects in the Fe-Al system." *Journal de Physique* 44.10 (1983): 1167-1178.
33. Троянский, А. А., А. Д. Рябцев, and Н. Н. Галян. "Применение электрошлаковой технологии для получения алюминидов железа." *Современная электрометаллургия* (2004).
34. Sikka, V. K., S. C. Deevi, and J. D. Vought. "Exo-melt: a commercially viable process." *Advanced materials and processes* 147.6 (1995).

35. Stoloff, N. S., C. T. Liu, and S. C. Deevi. "Emerging applications of intermetallics." *Intermetallics* 8.9-11 (2000): 1313-1320.
36. Alloy Engineering & Casting Company. URL: <https://www.zippia.com/alloy-engineering-casting-company-careers-1122670/#>
37. Yu, X. Q., and Y. S. Sun. "Hot working of Fe₃Al based alloy." *Materials science and technology* 20.3 (2004): 339-342.
38. Sikka, V K, Deevi, S C, Fleischhauer, G S, Hajaligol, M R, and Lilly, Jr, A C. Iron aluminide useful as electrical resistance heating elements. US5620651A 1994-12-29 Priority to US08/365,952.1997-04-15 Publication of US5620651A
39. Mohammad R. Hajaligol, Vinod K. Sikka Method of manufacturing metallic products such as sheet by cold working and flash annealing US6143241A 1999-02-09 Application filed by Chrysalis Technologies Inc 1999-02-09 Priority to US09/247,065 2000-11-07 Publication of US6143241A
40. Sikka, V. K., et al. "Fabrication and mechanical properties of Fe₃Al-based aluminides." *ORNL/TM-11465 (Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN)* (1990).
41. Rolink, Gesa, et al. "Laser metal deposition and selective laser melting of Fe–28 at.% Al." *Journal of Materials Research* 29.17 (2014): 2036-2043.
42. Song, Bo, et al. "Fabrication and microstructure characterization of selective laser melted FeAl intermetallic parts." *Surface and Coatings Technology* 206.22 (2012): 4704-4709.
43. Adler, Lucas, Zongwen Fu, and Carolin Koerner. "Electron beam based additive manufacturing of Fe₃Al based iron aluminides—Processing window, microstructure and properties." *Materials Science and Engineering: A* 785 (2020): 139-369
44. Durejko, Tomasz, et al. "Structure and properties of the Fe₃Al-type intermetallic alloy fabricated by laser engineered net shaping (LENS)." *Materials Science and Engineering: A* 650 (2016): 374-381.

45. Łyszkowski, Radosław. "High-temperature oxidation of Fe₃Al intermetallic alloy prepared by additive manufacturing LENS." *Materials* 8.4 (2015): 1499-1512.
46. Attaran, Mohsen. "The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing." *Business Horizons* 60.5 (2017): 677-688.
47. Shishkovsky, Igor, et al. "Intermetallics synthesis in the Fe–Al system via layer by layer 3D laser cladding." *Crystals* 3.4 (2013): 517-529.
48. Karczewski, Krzysztof, Tomasz Durejko, and Tomasz Czujko. "The Microstructure Evolution of a Fe₃Al Alloy during the LENS process." *Materials* 11.3 (2018): 390.
49. Godlewska, E., et al. "FeAl materials from intermetallic powders." *Intermetallics* 11.4 (2003): 307-312.
50. Zhang, Zheng-Rong, and Wen-Xi Liu. "Mechanical properties of Fe₃Al-based alloys with addition of carbon, niobium and titanium." *Materials Science and Engineering: A* 423.1-2 (2006): 343-349.
51. Józwiak, S., and K. Karczewski. "Influence of aluminum oxides on abrasive wear resistance of Fe–50 at.% Al intermetallic sinters." *Journal of alloys and compounds* 482.1-2 (2009): 405-411.
52. Deevi, Seetharama C., V. K. Sikka, and C. T. Liu. "Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides." *Progress in Materials Science* 42.1-4 (1997): 177-192.
53. Deevi, Seetharama C. "Powder processing of FeAl sheets by roll compaction." *Intermetallics* 8.5-6 (2000): 679-685.
54. Bahadur, Aruna, B. R. Kumar, and O. N. Mohanty. "Ductility improvement in iron aluminides." *Journal of materials science* 30.14 (1995): 3690-3696.
55. Hajaligol, M. R., et al. "A thermomechanical process to make iron aluminide (FeAl) sheet." *Materials Science and Engineering: A* 258.1-2 (1998): 249-257.

56. Амосов, Александр Петрович, Инна Петровна Боровинская, and Александр Григорьевич Мержанов. "Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов".(2007).
57. Итин, Воля Исаевич, Юрий Семенович Найбороденко, and Александр Дмитриевич Коротаяев. "Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений". (1989).
58. Юхвид, В. И. "Высокотемпературные жидкофазные СВС-процессы: новые направления и задачи"*Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия* 5 (2006): 62-78.
59. Rabin, V. H., and R. N. Wright. "Synthesis of iron aluminides from elemental powders: reaction mechanisms and densification behavior." *Metallurgical Transactions A* 22.2 (1991): 277-286.
60. Deevi, S. C., and V. K. Sikka. *Reaction synthesis and processing of nickel and iron aluminides*. No. CONF-961017-13. Oak Ridge National Lab., TN (United States), 1996.
61. Kang, Hui-Zhen, and Chen-Ti Hu. "Swelling behavior in reactive sintering of Fe–Al mixtures." *Materials chemistry and physics* 88.2-3 (2004): 264-272.
62. Lee, D. J., and R. M. German. "Sintering behavior of iron-aluminum powder mixes." *The International journal of powder metallurgy & powder technology* 21.1 (1985): 9-21.
63. Danninger, H. "Homogenization and pore formation during sintering with transient liquid phase." *Powder Metall. Int.* 20.1 (1988): 21-25.
64. Pocheć, Ewelina, et al. "Fe–Al phase formation around SHS reactions under isothermal conditions." *Journal of alloys and compounds* 509.4 (2011): 1124-1128.
65. Pohec, Ewelina, et al. "Alternative Sintering Processes: The Influence of Technological Parameters on the Phase Nucleation During Heating of Iron and Aluminum Powders in Isothermal Conditions." *European Congress and*

Exhibition on Powder Metallurgy. European PM Conference Proceedings. The European Powder Metallurgy Association, 2010.

66. Wang, Xingqing, et al. "Formation of intermetallic compound in iron-aluminum alloys." *Journal of Shanghai University (English Edition)* 2.4 (1998): 305-310.

67. Gedevanishvili, S., and S. C. Deevi. "Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe+ Al elemental route." *Materials Science and Engineering: A* 325.1-2 (2002): 163-176.

68. Gao, Haiyan, et al. "Porous FeAl intermetallics fabricated by elemental powder reactive synthesis." *Intermetallics* 17.12 (2009): 1041-1046.

69. Гегузин, Яков Евсеевич. *Диффузионная зона.* Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979.

70. Сторожук, Н. В., and А. М. Гусак. "Конкуренция эффектов Френкеля и Киркендалла при взаимной диффузии." *Металлофизика и новейшие технологии* (2014).

71. Novák, Pavel, et al. "On the formation of intermetallics in Fe–Al system—An in situ XRD study." *Intermetallics* 32 (2013): 127-136.

72. Rabin, B. H., and R. N. Wright. "Synthesis of iron aluminides from elemental powders: reaction mechanisms and densification behavior." *Metallurgical Transactions A* 22.2 (1991): 277-286.

73. Munir, Zuhair A. "Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods." *American ceramic society bulletin* 67.2 (1988): 342-349.

74. Philpot, K. A., Z. A. Munir, and J. B. Holt. "An investigation of the synthesis of nickel aluminides through gasless combustion." *Journal of materials science* 22.1 (1987): 159-169.

75. Xydas, N. K., et al. "Transient liquid phase sintering of high density Fe₃Al using Fe and Fe₂Al₅/FeAl₂ powders Part 1: Experimentation and results." *Powder metallurgy* 46.1 (2003): 68-72.

76. Xydas, N. K., and L. A. Salam. "Transient liquid phase sintering of high density Fe₃Al using Fe and Fe₂Al₅-FeAl₂ powders Part 2-Densification mechanism analysis." *Powder metallurgy* 49.2 (2006): 146-152.
77. Szczepanik, S., E. Godlewska, and R. Mania. "Influence of hot forming on the properties of Fe-Al intermetallic materials." *Proc. 8th Inter. Conf. on Metal Forming-Metal forming*. 2000.
78. He, Qing, Chengchang Jia, and Jie Meng. "Influence of iron powder particle size on the microstructure and properties of Fe₃Al intermetallics prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering." *Materials Science and Engineering: A* 428.1-2 (2006): 314-318.
79. Wang, Jian, et al. "Effect of fabrication methods on microstructure and mechanical properties of Fe₃Al-based alloys." *Journal of Alloys and Compounds* 488.1 (2009): 117-122.
80. Song, Haixia, et al. "Microstructure and mechanical properties of FeAl intermetallics prepared by mechanical alloying and hot-pressing." *Tsinghua science and technology* 14.3 (2009): 300-306.
81. Krasnowski, M., and T. Kulik. "Nanocrystalline FeAl intermetallic produced by mechanical alloying followed by hot-pressing consolidation." *Intermetallics* 15.2 (2007): 201-205.
82. Zhu, Su-Ming, and Kunihiko Iwasaki. "Microstructure and mechanical properties of mechanically alloyed and HIP-consolidated Fe₃Al." *Materials Transactions, JIM* 40.12 (1999): 1461-1466.
83. Rabin, B. H., et al. "Reaction processing of iron aluminides." *High Temperature Aluminides and Intermetallics*. Elsevier, 1992. 706-711.
84. Fedotova, J., et al. "Effect of lamellar microstructure on oxidation kinetics of Fe₃Al sintered by hot isostatic pressing." *Corrosion science* 50.6 (2008): 1693-1700.
85. Zhu, Su-Ming, et al. "Characterization of Fe₃Al-based intermetallic alloys fabricated by mechanical alloying and HIP consolidation." *Materials Science and Engineering: A* 292.1 (2000): 83-89.

86. Skiba, Tomas, et al. "Mechanical properties of spark plasma sintered FeAl intermetallics." *Intermetallics* 18.7 (2010): 1410-1414.
87. Minamino, Yoritoshi, et al. "Microstructures and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe–Al–C alloys made by mechanically alloying with subsequent spark plasma sintering." *Science and Technology of Advanced Materials* 5.1-2 (2004): 133.
88. Jian, Wang, et al. "Microstructure and mechanical properties of Fe₃Al alloys prepared by MA-PAS and MA-HP." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 21.11 (2011): 2408-2414.
89. Park, B. G., et al. "Mechanical properties of in situ Fe₃Al matrix composites fabricated by MA–PDS process." *Intermetallics* 14.6 (2006): 660-665.
90. Groza, Joanna R., and Antonios Zavaliangos. "Sintering activation by external electrical field." *Materials Science and Engineering: A* 287.2 (2000): 171-177.
91. Groza, Joanna R. "Nanosintering." *Nanostructured Materials* 12.5-8 (1999): 987-992.
92. Киселева, Т. Ю., et al. "Структурное исследование Fe–Al наноматериала, полученного в результате механоактивации и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза." *Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия* 1 (2008).
93. Талако, Т. Л. "Исследование механизма влияния механоактивации на самораспространяющийся высокотемпературный синтез материалов." *Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук* 1 (2014): 25-32.
94. Sasaki, T. T., T. Ohkubo, and K. Hono. "Microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Al–Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering." *Acta Materialia* 57.12 (2009): 3529-3538.

95. Paris, S., et al. "Spark plasma synthesis from mechanically activated powders: a versatile route for producing dense nanostructured iron aluminides." *Scripta Materialia* 50.5 (2004): 691-696.
96. Борисов, Ю. С., et al. "Детонационные покрытия из порошков интерметаллидов системы Fe–Al, полученных методом механохимического синтеза." *Автоматическая сварка* (2017).
97. Archana, M. S., et al. "Nanocrystalline phases during mechanically activated processing of an iron (Fe) aluminum (40 at% Al) alloy." *Materials and Manufacturing Processes* 29.7 (2014): 864-869.
98. Borisov, Yu S., A. L. Borisova, and T. V. Tsymbalista. "DTA Research on Interfacial Contact in Fe–Al Powder Mixture." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 56.3 (2017): 191-197.
99. Borisova, A. L., et al. "Structural and Phase Transformations in Fe–Al Intermetallic Powders During Mechanochemical Sintering." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 54.7-8 (2015): 490-496.
100. Tret'yakov, K. V., et al. "Solid-state reactions underlying mechanochemical synthesis in the Fe-Al system." *Inorganic Materials* 46.9 (2010): 931-941.
101. Jia, Chengchang, et al. "Influence of mechanical alloying time on the properties of Fe₃Al intermetallics prepared by spark plasma sintering." *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material* 14.4 (2007): 331-334.
102. Szczepanik, S. "Technological Problems of Closed-Die Forging of Powder Metallurgy Fe-Al Preforms." *International Journal of Material Forming* 1.1 (2008): 403-406.
103. Rodriguez, J., et al. "Low-energy forging of aluminide intermetallics." *Scripta materialia* 48.6 (2003): 707-712.
104. Godlewska, E., et al. "Influence of hot forming on the properties of Fe-Al intermetallic materials." *Proceedings of the 8th international conference on metal forming*. Krakow. Poland 3 - 7 september (2000)

105. McKamey, C. G., J. A. Horton, and C. T. Liu. "Effect of chromium on properties of Fe₃Al." *Journal of Materials Research* 4.5 (1989): 1156-1163.
106. Колачев, Борис Александрович, Виктор Игнатович Елагин, and Владимир Александрович Ливанов. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов*. МИСиС, 2005.
107. Упорядочение атомов и свойства сплавов // Под ред. Смирнова А.А. Киев: Наукова думка, 1979. 372 с.
108. Huang, Y. et al. "Effect of Thermomechanical Processes on Room-temperature Mechanical Properties of Fe₃Al-based Alloys." *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998): 1781-1784.
109. Schneibel, J. H. *Selected properties of iron aluminides*. No. CONF-940286-5. Oak Ridge National Lab., TN (United States), 1994.
110. Taylor, A., and Re M. Jones. "Constitution and magnetic properties of iron-rich iron-aluminum alloys." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 6.1 (1958): 16-37.
111. Köster, W., and T. Gödecke. "Physikalische Messungen an Eisen-Aluminium-Legierungen mit 10 bis 50 At.-% Al. II. Die Ausdehnungskoeffizienten der Legierungen mit 10 bis 35 At.-% Al [Physical measurements of iron-aluminum alloys with 10 to 50 at.-% Al. II.(Thermal) expansion coefficients of alloys with 10 to 35 at.-% Al]." *Z. Metallkd* 72 (1981): 569-74.
112. Ruan, Y., et al. "Thermal performance determination of binary Fe-Al alloys at elevated temperatures." *Journal of Alloys and Compounds* 701 (2017): 676-681.
113. Lilly, A. C., S. C. Deevi, and Z. P. Gibbs. "Electrical properties of iron aluminides." *Materials Science and Engineering: A* 258.1-2 (1998): 42-49.
114. Pazourek, A., W. Pfeiler, and V. Šíma. "Dependence of electrical resistivity of Fe-Al alloys on composition." *Intermetallics* 18.7 (2010): 1303-1305.
115. Kratochvíl, Petr. "The history of the search and use of heat resistant Pyroferal© alloys based on FeAl." *Intermetallics* 16.4 (2008): 587-591.

116. Jia, Cheng Chang, Qing He, and Jie Meng. "Fe₃Al based alloys fabricated by spark plasma sintering from mechanically activated powders." *Materials science forum*. Vol. 539. Trans Tech Publications Ltd, 2007.
117. Torun, O., I. Çelikyürek, and B. E. D. R. İ. Baksan. "Friction welding of cast Fe-28Al alloy." *Intermetallics* 19.7 (2011): 1076-1079.
118. Subramanian, R., et al. "Iron aluminide–Al₂O₃ composites by in situ displacement reactions: processing and mechanical properties." *Materials Science and Engineering: A* 254.1-2 (1998): 119-128.
119. Hasemann, G., Joachim H. Schneibel, and Easo P. George. "Dependence of the yield stress of Fe₃Al on heat treatment." *Intermetallics* 21.1 (2012): 56-61.
120. Yang, Y., and I. Baker. "The influence of vacancy concentration on the mechanical behavior of Fe-40Al." *Intermetallics* 6.3 (1998): 167-175.
121. Dlubek, G., O. Brümmer, and B. Möser. "The recovery of Quenched-in Vacancies in Fe–Al (6.3 to 28.3 at.%) Alloys studied by Positron Annihilation." *Crystal Research and Technology* 17.8 (1982): 951-961.
122. Čížek, J., et al. "Thermal vacancies in Fe₃Al studied by positron annihilation." *Acta Materialia* 59.10 (2011): 4068-4078.
123. Stein, Frank, André Schneider, and Georg Frommeyer. "Flow stress anomaly and order–disorder transitions in Fe₃Al-based Fe–Al–Ti–X alloys with X= V, Cr, Nb, or Mo." *Intermetallics* 11.1 (2003): 71-82.
124. Morris, David G., and M. A. Munoz-Morris. "A re-examination of the pinning mechanisms responsible for the stress anomaly in FeAl intermetallics." *Intermetallics* 18.7 (2010): 1279-1284.
125. Nishino, Yoichi, Kazuya Ogawa, and Hiroki Tanaka. "Internal friction study of vacancy hardening in B2 Fe-Al alloys." *Solid State Phenomena*. Vol. 184. Trans Tech Publications Ltd, 2012.
126. Bourdeau, R. G., et al. *Development of Iron Aluminides*. PRATT AND WHITNEY WEST PALM BEACH FL GOVERNMENT PRODUCTS DIV, 1987.

127. Liu, C. et al. "Recent advances in B2 iron aluminide alloys : deformation, fracture and alloy design." *Materials Science and Engineering A-structural Materials Properties Microstructure and Processing* 258 (1998): 84-98.
128. Xia, J.. "Thermal oxidation treatment of iron aluminide for improved tribological properties." *Surface Engineering* 21 (2005): 11 - 6.
129. Jian-ting, G. et al. "EFFECT OF ALLOYING ELEMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF Fe₃Al AND FeAl ALLOYS." *Acta Metallurgica Sinica* 26 (1990): 20-25.
130. Bednarczyk, I. et al. "The structure of FeAl and Fe₃Al-5%Cr intermetallic phase - based alloys after hot deformation processes." *Archives of materials science and engineering* 30 (2008): 5-8.
131. Sikka V. K., et al. «Development and commercialization status of Fe₃Al – based alloys» *Struct. Intermetallics*: Champion, Pa. Sept. 26-30, (1993).
132. Cebulski, J.. "Application of FeAl intermetallic phase matrix based alloys in the turbine components of a turbocharger." *Metallurgija* 54 (2015):154-156.
133. Iron aluminide fuel injector component: Патент US № 6489043 B1, 03.12.2002.
134. Janschek, P. et al. "Forging of steam turbine blades with an Fe₃Al-based alloy." *MRS Proceedings* 1128 (2008): 47-52.
135. Martin Palm. Economic and efficient processing of Fe–Al turbine parts. URL: https://www.mpie.de/3897882/processing_Fe-Al_turbine_parts
136. ISO 899-2:2003. Plastics — Determination of creep behaviour — Part 2: Flexural creep by three-point loading.2003
137. . Цикунов Н. С., Батырев В. А., Грипачевский А. Н. и др. Пакет программ для обработки результатов количественного рентгеноспектрального микроанализа методом ZAF на мини-ЭВМ..Киев.(1981). 40 с. (Препринт /Институт металлофизики АН УССР: 81.16).

138. Скороход В.В. «Физико-металлургические основы спекания»./ В. В. Скороход, С. М Солонин. / М.: (1984). 158 с.
139. Baglyuk, G. A., et al. "Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 55.5 (2016): 297-305.
140. Баглюк, Г. А., et al. "Влияние диборида титана на структуру и свойства горячештампованного интерметаллида Fe₃Al." *Наукові нотатки* 50 (2015): 8.
141. Podrezov, Yu N., et al. "Mechanical properties of powder titanium at different production stages. III. Contact formation in powder titanium based on examination of mechanical properties in sintering." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 3.48 (2009): 201-210.
142. Podrezov, Yu N., et al. "Mechanical properties of powder titanium at different production stages. IV. Mechanical properties and contact formation in powder titanium produced by dynamic hot pressing." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 48.5 (2009): 295-301
143. Laptev, A.V., Tolochin, A.I., Kovalchenko, M.S. *et al.* Structure and Properties of Ni₃Al Intermetallic Under Vacuum Impact Sintering. *Powder Metall Met Ceram* 54, (2016) 554–567
144. Tolochin, A. I., et al. "Ultrafine high-cobalt VK40 hard alloy. I. Structure and properties." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 47.3 (2008): 176-182.
145. Baglyuk, G. A., et al. "Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy." *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 55.5 (2016): 297-305.
146. Михайлов, О. В., and М. Б. Штерн. "Учет разнсопротивляемости растяжению и сжатию в теориях пластичности пористых тел." *Порошковая металлургия* 5 (1984): 17.
147. Бабич, В. К., Гуль, Ю. П., & Долженков, И. Е. (1972). Деформационное упрочнение стали. М.: Металлургия, 320.

148. Cottrell, Ao H., and B. A. Bilby. "Dislocation theory of yielding and strain ageing of iron." *Proceedings of the Physical Society. Section A* 62.1 (1949):49.
149. Обергофер П. "Техническое железо". М. : *Металлургиздат*, (1940).336 с.
150. Belocky, A. V., and A. I. Yurcova. "Strengthening of steel by friction in nitrogen atmosphere." *Technology and Product Organization N 2* (1988): 40-43.
151. Коттрелл, А. Х. "Прерывистая текучесть//Структура и механические свойства металлов." М.: *Металлургия* (1967): 210-224.
152. Фридель, Ж. *Дислокации: Пер. с англ.* Мир, 1967.
153. McCormick, P. G. "A model for the Portevin-Le Chatelier effect in substitutional alloys." *Acta Metallurgica* 20.3 (1972): 351-354.
154. Van den Beukel, A. "Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties." *Physica status solidi (a)* 30.1 (1975): 197-206.
155. Tabata, Teizo, Hiroshi Fujita, and Naruo Ueda. "The dependence of discontinuous deformation on orientation in Al, Mg single crystals." *Materials Science and Engineering* 44.1 (1980): 81-87.
156. Ю. Н. Подрезов, Л. Г. Штыка, Н. П. Бродниковский. Особенности деформационного поведения порошкового тела железа при одноосном растяжении. «Проблемы прочности» № 4 (1993): 52—64.


ДОДАТКИ

Додаток 1

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ІПМ НАНУ
 академік НАНУ
 ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
 ІНТЕРМЕТАЛІДІВ
 ім. М. ФРАНЦЕВИЧА
 О.М. Солонін
 27 листопада 2021 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Директор ТОВ «Інженерний
 Центр «Композит-Сервіс»
 О. П. Пікож
 27 листопада 2021 р.



АКТ

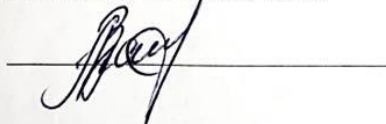
дослідно-промислової апробації результатів дисертаційної роботи
 Толочиної О.В. «Технологічні засади створення порошкових матеріалів на
 основі інтерметалідів системи Fe-Al»

Даним актом засвідчується, що в умовах ТОВ «Інженерний центр «Композит-Сервіс» були проведені порівняльні випробування проставок форсунки дизельного двигуна, які виготовлено із конструкційної легованої сталі 18X2H4MA (серійна деталь) та методом порошкової металургії із порошкового композиту на основі інтерметаліду системи Fe-Al (експериментальні зразки) з використанням гарячого штампування за технологією, розробленою при виконанні дисертаційної роботи м.н.с. Толочиної О.В.

В результаті порівняльних випробувань було встановлено, що після 1000 мотогодин експлуатації інтенсивність зносу контактної поверхні проставки, виготовленої із композиту на основі алюмініду заліза, в 1,6 разів нижче, ніж промислової проставки із сталі 18X2H4MA.

Результати порівняльних випробувань показали перспективність використання композиту алюмініду заліза для заміни легованих сталей в умовах експлуатації при підвищених температурах та корозійно-активних середовищах та рекомендовані до впровадження.

Від ІПМ НАНУ
 м.н.с. О. В. Толочина



Від ТОВ «Інженерний центр
 «Композит-Сервіс»

провідний спеціаліст
 М.П. Крістігло



СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ***Іноземні видання:***

1. Bagliuk G. A., Tolochin A. I., Iakovenko R. V., **Tolochina A. V.**, Kurikhin V. S. Hot Forging of Powdered Fe₃Al Intermetallic Alloys. *Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations*. Varna, Bulgaria: 2015. Volume 1. Issue 2. pp. 53–57. Режим доступу: <https://stumejournals.com/journals/ms/2015/2/53> (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, участь у дослідженні фазового складу та мікроструктури, побудова кривих залежностей густини матеріалу та температури гарячої штамповки від термічної обробки*).

2. **Tolochina A. V.**, Bagliuk G. A., Tolochin A. I., Gripatchevsky A. N. Formation of structure and properties of powdered iron aluminide Fe–14% Al at vacuum sintering and hot forging. *Machines. Technologies. Materials*. 2017. Volume 11. Issue 9. pp. 465–469. Режим доступу: <https://stumejournals.com/journals/mtm/2017/9/465> (*Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури та основних фізико-механічних властивостей, обробка результатів, написання статті*).

Статті, що входять до міжнародних наукометричних баз даних:

3. Baglyuk G. A., Tolochin A. I., **Tolochina A. V.**, Yakovenko R. V., Gripatchevskii A. N., Golovkova M. E. Effect of Process Conditions on the Structure and Properties of the Hot-Forged Fe₃Al Intermetallic Alloy. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2016. Volume 55. Issue 5. pp. 297–305. SCOPUS. DOI. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9805-0> (*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів і шліфів, аналіз мікроструктури та рентгенограм, дослідження механічних характеристик, участь у написанні статті*).

4. Tolochyn O. I., **Tolochyna O. V.**, Bagliuk H. A., Yevych Ya. I., Podrezov Yu. M., Mamonova A. A. Influence of Sintering Temperature on the Structure and Properties of Powder Iron Aluminide Fe₃Al. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Volume 59. Issue 3. pp 150–159. SCOPUS. DOI. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00150-9>. (Особистий внесок здобувача: підготовка сумішей для виготовлення сплавів, аналіз мікроструктури, фазового складу та розрахунок дифрактограм алюмініду заліза, участь у написанні статті).

5. Tolochin A. I., **Tolochina A. V.**, Bagliuk G. A., Yevich Ya.I., Podrezov Yu.N., Molchanovskaya G. M. Influence of the modes of impact sintering on the patterns of structure formation and properties of the Fe–14% Al intermetallic compound obtained from iron and aluminum powders. *Materials Science*. 2020. Volume 56. Issue 4. pp. 496–504. SCOPUS. (Особистий внесок здобувача: дослідження фазового складу інтерметаліду при нагріванні, аналіз мікроструктури, кривих ДТА та дилатогам алюмініду заліза, участь у написанні статті)

6. Tolochyn O. I., Bagliuk H. A., **Tolochyna O. V.**, Yevych Ya. I., Podrezov Yu. M., Okun I. Yu. Effect of processing parameters on the structure and properties of powder Fe–Al intermetallic compounds obtained by sintering and impulse hot pressing. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2020. Volume 59. Issue 7. pp 375–385. SCOPUS. DOI. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00171-4> (Особистий внесок здобувача: виготовлення алюмініду заліза за різними технологічними схемами, побудова графіків залежностей основних фізико-механічних властивостей алюмініду заліза від технологічних режимів імпульсного гарячого пресування, участь у написанні статті)

Статті у наукових фахових виданнях України:

7. Полярус О.М., Мініцький А.В., Гавриленко О.Г., **Жидельова О. В. (Толочина О. В.)**. Вплив обробки в магнітному полі на характеристики міцності детонаційних покриттів систем WC–Co і Fe–Al. *Наукові вісті НТУУ*

“КПІ”. 2012. №1. С. 99–103. <https://ela.kpi.ua/handle/123456789/36183>.
(*Особистий внесок здобувача: дослідження мікроструктури та визначення впливу магнітного поля на механічні властивості детонаційних покриттів, участь у написанні статті*).

8. Баглюк Г. А., Толочин О. І., **Толочина О. В.**, Яковенко Р. В. Вплив технологічних режимів гарячого штампування на структуру та властивості порошкових інтерметалідів Fe_3Al . *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Інноваційні технології та обладнання обробки матеріалів у машинобудуванні та металургії. Харків: НТУ «ХПІ». 2014. №44 (1087). С. 8–15. http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Наукова_періодика/vestnik.
(*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів за різними технологічними режимами, дослідження термічного синтезу порошкових сумішей інтерметаліду*).

9. Баглюк Г. А., **Толочина А. В.**, Толочин А. И., Яковенко Р. В., Кудь В. К., Головкова М. Е., Евич Я. И., Грипачевский А. Н. Влияние диборида титана на структуру и свойства горячештампованного интерметаллида Fe_3Al . *Наукові нотатки, Луцьк*. 2015. Випуск №50. С. 8–17. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2015_50_3.
(*Особистий внесок здобувача: визначення фізико-механічних властивостей та аналіз поверхні поверхні руйнування інтерметаліду і композитів на його основі після гарячої штамповки*).

10. **Толочина О. В.**, Баглюк Г. А., Толочин О. І., Яковенко Р. В. Вплив морфології вихідних порошків на структуру і властивості гарячештампованого інтерметаліду $Fe-16Al$. *Наукові нотатки, Луцьк*. 2016. Випуск №53. С. 220–225. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Nn_2016_53_38.
(*Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, підготовка шліфів, дослідження впливу морфології вихідних порошків на структуру інтерметаліду, отриманого гарячою штамповкою*).

11. **Толочина О. В.**, Баглюк Г. А., Мамонова А. А., Окунь І. Ю., Евич Я.І. Вплив термомеханічної обробки на властивості і структуру

порошкового алюмініду заліза Fe–14Al. *Наукові нотатки, Луцьк*. 2017. Випуск №59. С. 278–287. http://nbuv.gov.ua/j-pdf/Nn_2017_59_47.pdf. (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів за різними технологічними схемами, дослідження мікроструктури, вимірювання твердості сплавів, участь у написанні статті).

12.Баглюк Г. А., Толочин О. І., **Толочина О. В.**, Яковенко Р. В. Влияние горячей штамповки на структуру и свойства порошкового интерметаллида Fe₃Al. *Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. Луганск ВНУ им. Даля*. 2014. С. 88–96. http://nbuv.gov.ua/UJRN/rtvotmm_2014_1_14. (Особистий внесок здобувача: дослідження особливості структури та механічних властивостей інтерметалідів системи залізо-алюміній, отриманих гарячим штампуванням).

13.**Толочина А. В.**, Мамонова А.А., Окунь И. Ю., Евич Я. И. Получение интерметаллида Fe₃Al методами порошковой металлургии. *Керамика: наука и жизнь*. 2016. Т. 33. №4. С. 28–38. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Knizh_2016_4_5. (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, шліфів, дослідження впливу дисперсних зміцнюючих частинок на механічні властивості алюмініду заліза).

Матеріали наукових конференцій:

14. Оликер В. Е., Гавриленко А. Г., Полярус Е. Н., **Жидельова О. В.** (**Толочина О. В.**), Тимофеева И. И., Подрезов Ю. Н., Гридасова Т. Я. Повышение механических характеристик покрытий WC–Co и Fe₃Al при обработке в магнитном поле. *Материаловедение тугоплавких соединений: материалы III-й международной Самсоновской конференции* (Киев, 23–25 мая 2012 г.). Киев, 2012. С. 176. (Особистий внесок здобувача: підготовка зразків для магнітної обробки, виготовлення шліфів, аналіз мікроструктури, участь у написанні роботи) (очна участь).

15. **Толочина А. В.**, Баглюк Г. А., Толочин А. И., Яковенко Р. В. Структура и свойства горячештампованного порошкового интерметаллида на основе системы Fe–Al. *Порошковая металлургия: современное состояние и будущее*: тезисы докладов международной конференции (Киев, 22–25 апреля 2014 г.). Киев, 2014. С. 78. (*Особистий внесок здобувача: аналіз мікроструктури алюмініду заліза, обговорення експерименту, написання роботи*) (очна участь).

16. Баглюк Г. А., **Толочина О. В.**, Толочин О. І., Яковенко Р. В., Куріхін В. С. Горяче штампування порошкових інтерметалідів системи Fe–Al. *Теоретичні та практичні проблеми в обробці матеріалів тиском і якості фахової освіти*: тези доповідей V Міжнародної науково-технічної конференції (Київ, 19–25 травня 2014 р.). Київ, 2014. С. 13–14. (*Особистий внесок здобувача: підготовка порошкових сумішей інтерметалідів, обговорення та аналіз результатів експериментів, участь у написанні роботи*) (очна участь).

17. **Толочина А. В.** Синтез и горячая штамповка интерметаллида Fe₃Al из порошков с различной морфологией. *Физико-химия и технология неорганических материалов*: Материалы XI Всероссийской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 16-19 сентября, 2014 г.). Москва, 2014. С.342-343. (*Особистий внесок здобувача: підготування вихідних порошоків для отримання інтерметаліду, аналіз фазового складу матеріалу після термічного синтезу, написання роботи*) (заочна участь).

18. **Толочина А. В.**, Толочин О. І., Баглюк Г. А., Яковенко Р. В. Влияние среды нагрева при термическом синтезе и горячей штамповке на структуру и свойства интерметаллида Fe₃Al. *Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка*: Сборник докладов 9-ого Международного симпозиума (Минск, 8–10 апреля 2015 г.). Минск, 2015. Часть 1. С.212–223. (*Особистий внесок здобувача: підготування суміші порошоків для отримання*

гарячештампованого інтерметаліду Fe_3Al , проведення синтезу та визначення зміни маси алюмініду заліза після термічного синтезу в різних середовищах) (очна участь).

19. **Толочина А. В.** Ударное горячее прессование порошковых интерметаллидов системы Fe–Al. *Физико-химия и технология неорганических материалов: Материалы XII Всероссийской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов (Москва, 16-19 сентября, 2014 г.). Москва, 2015. С.111-113. (Особистий внесок здобувача: виготовлення сплавів, дослідження мікроструктури та міцнісних характеристик) (заочна участь).*

20. **Толочина А. В.**, Баглюк Г. А., Толочин А. И., Яковенко Р. В., Кудь В. К., Мамонова А. А. Горячая штамповка интерметаллида на основе системы Fe–15Al–5Ti. Тезисы докладов 5-ой международной конференции HighMatTech (Киев, 5-8 октября, 2014 г.). Киев, 2014. С. 94. *(Особистий внесок здобувача: досліджено вплив легуючого елементу на основні фізико-механічні властивості інтерметаліду, написання роботи) (очна участь).*

ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

Основні результати роботи були представлені та обговорені на семінарах Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України і фахових конференціях: II конференція молодих учених «Реальність та перспективи матеріалознавства» (Бурлівщина, Переяслав-Хмельницький, Україна, 21-25 червня 2011); III-я міжнародна Самсонівська конференція "Матеріалознавство тугоплавких сполук" (Київ, Україна, 23-25 травня, 2012); міжнародная конференция «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее» (Киев, Украина 22–25 апреля, 2014); V Міжнародна науково-технічна конференція «Теоретичні та практичні проблеми в обробці матеріалів тиском і якості фахової освіти» (Київ, Україна, 19–25 травня, 2014); European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting and Exhibit (Warsaw, Poland, September 15–19, 2014); XI Всероссийская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, Россия, 16-19 сентября, 2014); 9-ый Международный симпозиум «Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы, сварка» (Минск, Беларусь, 8-10 апреля, 2015); XII Всероссийская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (Москва, Россия, 13-16 октября, 2015); 5^я международная конференция HighMatTech (Киев, Украина, 5–8 октября, 2014); European Materials Research Society (E-MRS) Fall Meeting and Exhibit (Warsaw, Poland, September 15–18, 2015); XIV international congress "Machines. Technologies. Materials" (Varna, Bulgaria, September 13–16, 2017).