

УДК 669.24'292:537.311.3:536.21

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ТИТАНА НА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe–Ti ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2019 г. В. И. Горбатов^{1,2,*}, В. Ф. Полев¹, С. А. Ильиных¹,
А. А. Старостин², И. Г. Коршунов¹

¹ФГБОУ ВО Уральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

²ФГБУН Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: gorbатов@ursmu.ru

Поступила в редакцию 28.03.2019 г.

После доработки 23.05.2019 г.

Принята к публикации 30.05.2019 г.

Приводятся результаты экспериментальных исследований температурных зависимостей температуропроводности, удельного электросопротивления и термоЭДС шести сплавов бинарной системы железо–титан с содержанием Ti до 3 ат. % при высоких температурах. Существование γ -области и, соответственно, наличие структурных $\alpha \rightarrow \gamma$ - и $\gamma \rightarrow \alpha$ -фазовых переходов четко фиксируется на политермах температуропроводности. Температура Кюри, определяемая по положению λ -минимума температуропроводности, в пределах экспериментальной точности не зависит от концентрации титана.

DOI: 10.1134/S0040364419050065

ВВЕДЕНИЕ

Жаропрочные стали на основе железа с добавлением титана являются одними из важнейших конструкционных материалов в области высокотемпературных технологий [1]. Титан в небольших количествах стабилизирует нержавеющие стали, повышает стойкость сплавов к окислению, увеличивает предел прочности за счет измельчения зерна, а также предел текучести мартенситной стали [2]. Поэтому информация, касающаяся его влияния на фазовые состояния жаропрочных сталей и особенно на базовую бинарную систему Fe–Ti, а также и на теплофизические свойства сплавов этой системы при высоких температурах, особенно важна.

Анализ фазовых диаграмм Fe–Ti [3–6], построенных в последнее время с использованием результатов различных экспериментальных исследований и теоретических расчетов, показывает, что в области твердого раствора со стороны железа наблюдаются существенные расхождения как в положении фазовой границы магнитного перехода, так и в пределах растворимости титана в γ - и α -модификациях железа. Действительно, из всех фазовых диаграмм следует, что при увеличении концентрации титана температура магнитного превращения T_C (температура Кюри), начиная с 1043 К, вначале линейно убывает до кривой предела растворимости титана в α -фазе железа (~3 ат. %), а затем, в области двухфазного состояния α -Fe + Fe₂Ti, остается постоянной вплоть до

границы перехода в область гомогенности немагнитной фазы Fe₂Ti. Несмотря на то, что качественно зависимости T_C от концентрации титана для всех диаграмм согласуются между собой, количественно они отличаются друг от друга. В то же время имеется ряд публикаций, в которых утверждается, что температура Кюри в области твердых растворов системы Fe–Ti не изменяется вообще [7] или, наоборот, медленно растет со скоростью 3.7–3.8 К/(ат. %) [8, 9].

Система Fe–Ti относится к типу систем с замкнутой γ -фазовой областью (гамма-петля). Растворимость Ti в γ -Fe, по данным работ [6, 10], достигает максимального значения 0.8 ат. % при 1370 К. Это значение хорошо согласуется с величиной 1.1 ат. %, принятой в справочнике [5], при максимальной ширине двухфазной области α -Fe + γ -Fe, составляющей 0.58 ат. % Ti. Однако на фазовой диаграмме, предложенной Окамото [4], γ -фазовая область железа несколько шире и простирается по концентрации до 2–2.2 ат. % Ti.

Кроме того, экспериментальные исследования структуры сплавов показывают, что вся область твердых растворов Fe–Ti при высоких температурах, вплоть до очень низких концентраций титана (0.3 ат. %), не является однородной, а представляет собой модулированную структуру, состоящую из периодически расположенных в железной матрице стержневидных кластеров, обогащенных титаном. Такая устойчивая структура, по мнению авторов [11, 12], формируется

Состав исследованных сплавов системы железо–титан

№ сплава	1	2	3	4	5	6
Ti, ат. %	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0

как результат тенденции сплавов к расслоению и не является структурой предвыделения фазы Fe₂Ti.

Таким образом, можно заключить, что область фазовой диаграммы Fe–Ti с содержанием титана до 3 ат. % является противоречивой и требует дополнительного экспериментального исследования. Кроме того, обзор литературы показывает, что какие-либо сведения о влиянии небольших концентраций титана на температурные зависимости кинетических свойств в сплавах Fe–Ti при высоких температурах отсутствуют. Поэтому, учитывая высокую чувствительность температуропроводности к различного рода фазовым превращениям [13–16] и ее непосредственную связь с теплопроводностью и теплоемкостью, целью данной работы поставлено экспериментальное изучение закономерностей изменения температуропроводности в сплавах бинарной системы Fe–Ti с содержанием титана до 3 ат. % в интервале температур от 800 до 1800 К.

Для интерпретации полученных результатов также измерены температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ и термоЭДС указанных сплавов в интервале температур от 400 до 1600 К.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Изготовление сплавов системы Fe–Ti и их аттестация производились в лаборатории прецизионных сплавов ИФМ УрО РАН. Исследуемые образцы имели состав, приведенный в таблице. Содержание основных примесей не превышало: С – 0.005, Si – 0.01, Mn – 0.01, S – 0.004, Cu – 0.013, Al – 0.011 вес. %.

Образцы для исследований температуропроводности, электросопротивления и термоЭДС вырезались из прутка одной марки и одной плавки электроискровым методом с постоянным охлаждением в масле. Перед началом измерений образцы предварительно отжигались при температуре ~1400 К для снятия механических напряжений.

Измерения температуропроводности выполняли в вакууме динамическим методом плоских температурных волн на автоматизированной установке, описанной в [15], с общей относительной среднеквадратичной погрешностью, не превышающей 3% при доверительной вероятности 0.95. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные диски диаметром 10–12 мм и толщиной 0.25–0.5 мм. Создание плоских температурных волн и изменение средней темпера-

туры образца осуществлялось потоком электронов, испускаемых плоским вольфрамовым катодом. Частота модуляции теплового потока в зависимости от толщины образцов составляла от 40 до 180 Гц. Скорости нагрева и охлаждения образцов не превышали 1 К/с. Колебания температуры на поверхности образца регистрировались фотоприемным устройством, изготовленным на базе германиевого фотодиода. Средняя температура измерялась термопарой ВР5/ВР20 толщиной 50 мкм, концы которой приваривались точечной сваркой к поверхности образца вблизи их стыка без образования сая (королька).

Измерения удельного электросопротивления выполнялись четырехзондовым потенциометрическим стационарным методом в атмосфере гелия с погрешностью 1.5–2% [17]. Исследуемые образцы представляли собой параллелепипеды высотой 12–15 мм с максимальным сечением 1.5×0.5 мм². К ним на расстоянии 6–10 мм друг от друга приваривались, также без сая, две платина-платинородиевые термопары толщиной 50 мкм, одноименные ветви которых использовались затем в качестве потенциальных электродов для измерения напряжений при заданных токах в образце.

На этой же установке и на тех же по составу и форме образцах, но при нулевом токе, проводилось измерение термоЭДС с использованием платиновых электродов сравнения [17]. Для создания градиента температуры вдоль образца его располагали несимметрично вдоль оси полого цилиндрического нагревателя, изготовленного из тонкой вольфрамовой пластины. Один край образца размещался ближе к середине нагревателя, а другой – ближе к его основанию. Погрешность измерения термоЭДС в такой реализации метода не превышала 6%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 и 2 представлены результаты измерений температурных зависимостей температуропроводности $a(T)$ шести образцов системы Fe–Ti (см. таблицу). Для сравнения приведены литературные данные для чистого железа (кривая 7) из [18]. По характеру изменения $a(T)$ кривые разделены на два температурных диапазона. Первый диапазон включает область температур ферромагнитного упорядочения (рис. 1), а второй (рис. 2) – область температур полиморфных превращений $T_{\alpha \rightarrow \gamma}$ и $T_{\gamma \rightarrow \alpha}$, соответствующих структурным переходам железа: ОЦК → ГЦК и ГЦК → ОЦК.

Для всех представленных образцов сплава Fe–Ti поллитермы температуропроводности в окрестности точки магнитного перехода (рис. 1) имеют ярко выраженный λ -минимум, который по сравне-

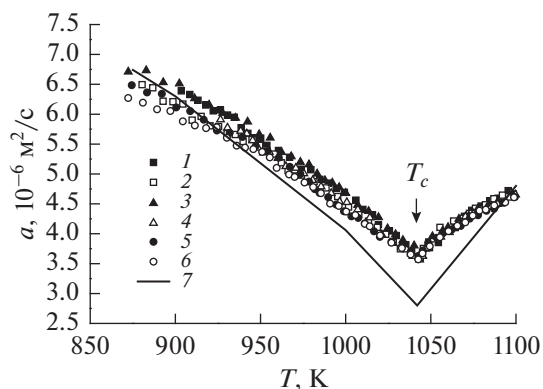


Рис. 1. Температуропроводность сплавов вблизи магнитного перехода: 1–6 – №№ сплавов 1–6 (таблица), 7 – чистое железо [18].

нию с чистым железом имеет меньшую глубину. Наибольшая разница в значениях $a(T)$ по отношению к чистому железу наблюдается в точке Кюри и составляет примерно 24%. При этом абсолютные значения температуропроводности сплавов для рассматриваемого интервала температур и концентраций титана отличаются между собой в пределах 10%. Видно также, что температура Кюри, определяемая по положению этого λ -минимума, в пределах экспериментальной точности не зависит от концентрации титана и равна 1044 ± 3 К.

Выше 1100 К (рис. 2) на фоне общего роста температурных зависимостей $a(T)$ на кривых 1–5, соответствующих сплавам №№ 1–5, наблюдаются резкие скачки значений, которые в начале выбранного температурного диапазона направлены вверх, а в конце диапазона – вниз. При охлаждении образцов эти скачки температуропроводности испытывают некоторый гистерезис. Такое поведение температуропроводности является характерным для окрестности температур полиморфных превращений $\alpha \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha$ чистого железа (кривая 7). Видно также, что с ростом концентрации титана температурный диапазон и высота скачков $a(T)$, соответствующих образованию и разрушению γ -фазы железа, постепенно уменьшаются, сокращаясь до нуля при достижении 3 ат. % (кривая 6). При этом граница межфазного перехода $\alpha \rightarrow \gamma$, постепенно размываясь, движется вверх по температуре несколько быстрее, чем опускается граница $\gamma \rightarrow \alpha$ -перехода. Наблюдаемую закономерность нарушает ход полимеры температуропроводности образца, имеющего в составе 1 ат. % Ti (кривая 3). Данная зависимость практически полностью совпадает с $a(T)$ сплава № 2. Несмотря на это, поведение остальных зависимостей $a(T)$ сплавов хорошо согласуется с диаграммой состояний Fe–Ti, предложенной в [4].

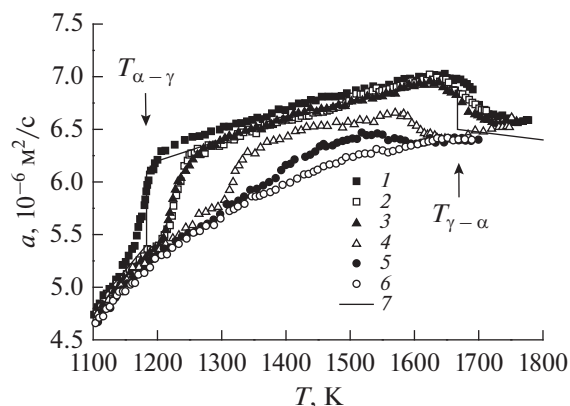


Рис. 2. Температуропроводность сплавов системы вблизи границ $\alpha \rightarrow \gamma$ - и $\gamma \rightarrow \alpha$ -переходов: 1–7 – см. рис. 1.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, температуропроводность вещества связана с его теплопроводностью и теплоемкостью термодинамическим тождеством [18, 19]

$$a = \lambda / (C_p d),$$

где λ – теплопроводность, d – плотность, C_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении. Так как прямые измерения теплопроводности сплавов при высоких температурах очень трудоемки и могут быть выполнены лишь с погрешностью 15–20%, то ее обычно оценивают исходя из того, что в металлах перенос тепловой энергии осуществляется двумя типами носителей: электронами проводимости и фононами. Соответственно, различают электронную λ_e и решеточную λ_g составляющие теплопроводности: $\lambda = \lambda_e + \lambda_g$.

При высоких температурах, когда рассеяние электронов обычно близко к упругому, можно ожидать, что электронное число Лоренца будет достигать стандартного значения $L_0 = 2.45 \times 10^{-8}$ Вт Ом/К² [19]. Тогда температурную зависимость электронной составляющей теплопроводности можно определить по закону Видемана–Франца $\lambda_e(T) = L_0 T / \rho(T)$ с использованием экспериментальных данных по удельному электросопротивлению $\rho(T)$. Результаты этих расчетов представлены на рис. 3 (кривые 1–6). Здесь же представлены литературные данные для электронной составляющей и полной теплопроводности чистого железа [18]. Сделанные оценки показывают, что выше 800 К электронные составляющие теплопроводности сплавов системы Fe–Ti вначале монотонно убывают с ростом температуры, а затем, достигнув минимума в окрестности температуры Кюри, практически линейно возрастают. Заметных изменений зависимостей $\lambda_e(T)$ вблизи температур полиморфных превра-

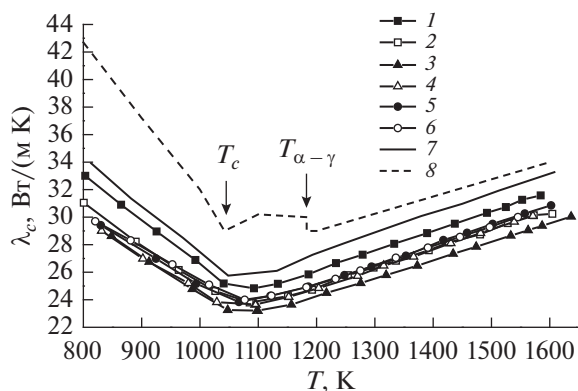


Рис. 3. Политермы электронной составляющей теплопроводности λ_e сплавов: 1–6 – сплавы №№ 1–6 (таблица); 7 и 8 – λ_e и λ чистого железа [18].

шений, установленных ранее по поведению политерм температуропроводности, не наблюдается. Подобным образом изменяется и зависимость $\lambda_e(T)$ чистого Fe.

Присутствие примесей в металлах подавляет электронную теплопроводность, но слабо влияет на решеточную компоненту, которая при высоких температурах определяется главным образом фонон-фононными U -процессами [19]. Поэтому можно предположить, что вклад решеточной теплопроводности в общую температурную зависимость $\lambda(T)$ одинаков для всех исследованных сплавов и примерно равен λ_g чистого железа с учетом перемещения температурных границ состояний α -Fe и γ -Fe.

Из сопоставления данных для полной и электронной составляющей теплопроводности чистого Fe и изученных сплавов следует вывод о том, что основным механизмом переноса тепла в них является электронный механизм.

Как показано в [20], метод измерения термоЭДС при изучении структурного состояния металлов и сплавов более информативен в сравнении с методом измерения электросопротивления, поскольку имеет более высокую чувствительность к электронному строению, чем электросопротивление. Результаты измерения термоЭДС шести исследованных сплавов системы Fe–Ti и образца карбонильного железа (содержание примесей не превышало 0.04%) представлены на рис. 4. Видно, что при температурах, превышающих 1100 К, для карбонильного железа (кривая 7) и сплавов №№ 1–5 (кривые 1–5) полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \gamma$ выделяется волнообразным участком на всех температурных зависимостях термоЭДС $S(T)$. Причем с ростом содержания Ti в сплавах скачок $S(T)$ постепенно размывается, его амплитуда уменьшается и при 3 ат. % кривая вырождается в практически прямую линию с ну-

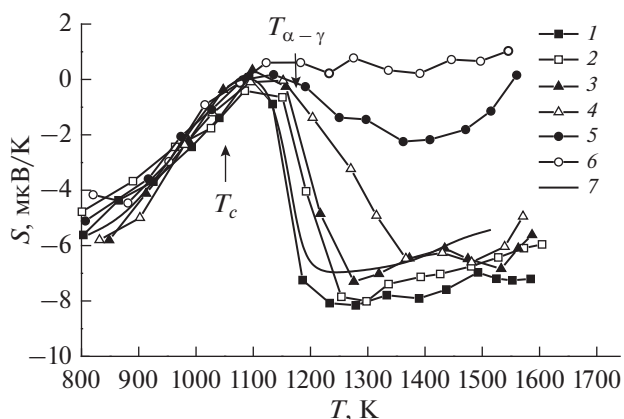


Рис. 4. Политермы термоЭДС сплавов: 1–6 – сплавы №№ 1–6 (таблица); 7 – Fe.

левым значением термоЭДС (кривая 6). Такое поведение политерм $S(T)$ сплавов вблизи температур их полиморфного $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращения хорошо согласуется с поведением политерм температуропроводности (рис. 2).

Как уже отмечалось выше, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и автоионной микроскопии во всей области твердых растворов системы Fe–Ti вплоть до очень низких концентраций титана (0.3%) обнаружена модулированная микроструктура, которая представляет собой систему стержневидных кластеров, ориентированных вдоль (100) и обогащенных титаном [11, 12]. Это затрудняет проведение анализа полученных результатов с единых позиций во всем изученном диапазоне температур.

Действительно, рассмотрим, например, температурно-концентрационные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T, c)$, представленные на рис. 5. Видно, что с увеличением концентрации титана c до 1 ат. % электросопротивление системы Fe–Ti показывает рост для всех значений температуры из интервала 800–1600 К. Однако при дальнейшем увеличении содержания тита-

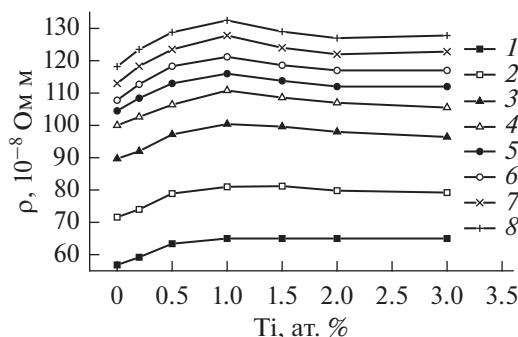


Рис. 5. Температурно-концентрационные зависимости удельного электросопротивления: 1 – 800 К, 2 – 900, 3 – 1000, 4 – 1045, 5 – 1100, 6 – 1200, 7 – 1400, 8 – 1600.

на значения $\rho(T, c)$ сплавов либо остаются постоянными при $T < 1000$ К (кривые 1, 2), либо медленно убывают при $1000 < T < 1045$ К (кривые 3, 4). Выше 1045 К электросопротивление сплавов вначале убывает до минимального значения (кривые 5–8), достигаемого вблизи 2 ат. % Ti, а затем медленно растёт. Наблюдаемые зависимости $\rho(T, c)$ явно не вписываются в правило Нордгейма [21] и могут быть объяснены только в рамках расслоения сплавов на обогащенных и обедненных по титану кластеров, когда электросопротивление сплава будет определяться аддитивно через электросопротивление компонент и их весовую концентрацию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе получены новые данные по температурным зависимостям температуропроводности, электросопротивления и термоЭДС для шести сплавов бинарной системы Fe–Ti с содержанием титана от 0.2 до 3 ат. %.

На политермах изученных свойств в областях магнитных и структурных фазовых переходов наблюдаются аномальные изменения в виде λ -минимумов и скачков.

Установлено, что для всех исследованных образцов системы Fe–Ti температура Кюри, определяемая по положению λ -минимумов политерм температуропроводности, в пределах экспериментальной точности не зависит от концентрации титана и имеет значение, равное 1044 ± 3 К.

Получено, что вблизи температур полиморфных превращений сплавов температурные зависимости температуропроводности изменяются скачком, причем при $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращении наблюдается резкий рост температуропроводности, а при $\gamma \rightarrow \alpha$ -превращении – ее резкий спад. Установлено, что с ростом концентрации титана температурный диапазон существования фазы γ -Fe, определяемый по положению этих скачков, постепенно уменьшается, сокращаясь до нуля по достижении 3 ат. % Ti.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Металлы и сплавы. Спр. / Под ред. Солнцева Ю.П. СПб.: НПО “Профессионал”, 2007. 1092 с.
2. Xu L., Shi J., Cao W.Q., Wang M.Q., Hui W.J., Dong H. Yield Strength Enhancement of Martensitic Steel Through Titanium Addition // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. Iss. 10. P. 3653.
3. Binary Alloy Phase Diagram. V. 2 / Ed. Massalski T.B. Metals Park, OH: ASM Intern., 1990. P. 1783.
4. Okamoto H. Fe–Ti (Iron–Titanium) // J. Phase Equilib. 1996. V. 17. № 4. P. 369.
5. Диаграмма состояния двойных металлических систем. Т. 2. / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
6. Bo H., Wang J., Duarte L., Leinenbach C., Liu L.-bin, Liu H.-shan, Jin Z.-peng. Thermodynamic Re-assessment of Fe–Ti Binary System // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2012. V. 22. Iss. 9. P. 2204.
7. Palma R.J., Schroeder K. High Temperature Specific Heats of Iron-rich Iron-Titanium Alloys between 600 and 1150 K // J. Less Common Met. 1973. V. 31. Iss. 2. P. 249.
8. Stoelinga S.J.M., Grimberg A.J.T., Gersdorf R., De Vries G. Experimental Investigation of the Influence the Curie Temperature of Iron // J. Phys. Colloques. 1971. V. 32. Iss. C1. P. 330.
9. Shan Chan W., Mitsuoka K., Miyajima H., Chikazumi S. Effect of Ti-Impurities on Ferromagnetic Properties of Fe, Co, and Ni // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. Iss. 3. P. 822.
10. Yamane T., Hisayuki K., Nakao R., Araki H., Hirao K., Minamino Y. Partial Fe–Ti Alloy Phase Diagrams at High Pressure // Metall. Mater. Trans. A. 1999. V. 30. Iss. 11. P. 3009.
11. Устиновщиков Ю.И., Пушкарев Б.Е. Упорядочение, расслоение и фазовые превращения в сплавах Fe–M // УФН. 2006. Т. 176. № 6. С. 611.
12. Ustinovshikov Y., Igumnov I., Pushkarev B. The Nature of the Periodic Microstructure in Fe–Ti Alloys // Mater. Sci. Eng. A. 1999. V. 259. Iss. 1. P. 105.
13. Емельянов А.Н. Температуропроводность нестехиометрического карбида титана в области фазового перехода порядок–беспорядок // ТВТ. 1990. Т. 28. № 2. С. 269.
14. Агажанов А.Ш., Станкус С.В., Самошкин Д.А. Коэффициент температуропроводности стали ЧС-139 в широком интервале температур // Теплофизика и аэромеханика. 2013. Т. 20. № 5. С. 665.
15. Горбатов В.И., Полев В.Ф., Коршунов И.Г., Талуц С.Г. Температуропроводность железа при высоких температурах // ТВТ. 2012. Т. 50. № 2. С. 313.
16. Ахтямов Э.Р., Горбатов В.И., Полев В.Ф., Куриченко А.А., Коршунов И.Г., Жиляков А.Ю. Теплофизические свойства сигма-фазы в системе Ni–V при высоких температурах // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 713.
17. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. Методы и устройства измерения термоЭДС и электропроводности термоэлектрических материалов при высоких температурах // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2015. Т. 15. № 2. С. 173.
18. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
19. Берман Р. Теплопроводность твердых тел. М.: Мир, 1979. 288 с.
20. Клименко С.П., Грицина В.М., Петельгузов И.А., Черняева Т.П. Использование методов измерения термоЭДС и электросопротивления для исследования фазовых превращений в сплаве Zr1Nb // ВАНТ. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2007. № 6(91). С. 142.
21. Ziman J.M. Electrons and Phonons. Oxford: Clarendon Press, 1960.