

УДК 669.1'296:539.216.2:543.429.3

Л. С. СЕРГЕЕВА, И. А. МАНАКОВА, М. Ф. ВЕРЕЩАК, И. А. СУХОРУКОВ*,
 А. М. ЖАНКАДАМОВА, В. И. ЯСКЕВИЧ, В. С. РУСАКОВ*, К. К. КАДЫРЖАНОВ

ТЕРМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИИ И ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СЛОИСТОЙ СИСТЕМЕ $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ – Ti ПРИ ИЗОХРОННОМ ОТЖИГЕ

Методами мессбауэровской спектроскопии, рентгеновской дифракции и компьютерного моделирования проведены исследования термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) при последовательных двухчасовых отжигах в интервале температур от 20 до 1000°C. Получены концентрации образующихся фаз, установлена последовательность фазовых превращений в приповерхностных слоях и объеме исследуемого образца, обнаружено коррелированное изменение среднего значения и дисперсии функции распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в твердом растворе $\alpha\text{-Fe(Ti)}$, предложен метод определения концентрации атомов примеси замещения в растворе $\alpha\text{-Fe(Ti)}$. Показано, что после отжига при 1000°C система остается слоистой и представлена со стороны подложки твердым раствором Ti в $\alpha\text{-Fe}$ с концентрацией $C_{\text{Ti}} \approx 4.92 \pm 0.14$ ат.%, а со стороны покрытия присутствует интерметаллид $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$, обогащенный железом. Результаты экспериментальных исследований находятся в хорошем согласии с данными компьютерного моделирования.

Введение. Одним из путей создания новых конструкционных металлических материалов с особыми и экстремальными свойствами является поверхностная модификация металлов и сплавов путем нанесения на их поверхность ионно-плазменным методом тонких покрытий. Термическая обработка таких композитов вследствие взаимной диффузии компонентов приводит к пространственной направленности процесса фазообразования и, как следствие, к созданию неоднородного по глубине фазового состава. Разработка научно обоснованной технологии получения материалов с пространственно неоднородным распределением фаз по глубине, с заданными физико-химическими свойствами и термически стабильными в определенной области температур представляет актуальную задачу.

Для исследования процессов диффузии и фазообразования в слоистых системах, полученных методом ионно-плазменного напыления, представляет интерес бинарная система железо-титан. Железо и титан имеют по две кристаллографических модификаций, что создает благоприятные условия для различного рода фазовых превращений, и, как следствие, изменений в широком диапазоне физико-химических свойств их сплавов. Сплавы на основе Fe и Ti отличаются более высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью, жаропрочностью и другими свойствами, что позволяет использовать их в различных областях техники. Однако, вследствие малой изученности,

пока трудно предсказать все возможные перспективы их использования.

В работах [1, 2] сформулировано и экспериментально проверено необходимое условие создания термически стабильного поверхностного слоя, содержащего заданную фазу. На примере слоистой системы Fe-Be показано, что если концентрация примеси в твердом растворе $\alpha\text{-Fe}$ достигает предела растворимости $C_{\text{тр}}$ при заданной температуре отжига $T_{\text{отж}}$, т.е. диффузионный поток компонентов между двухфазной областью и областью твердого раствора станет равным нулю, то данная слоистая система будет термически стабильной при данной температуре $T_{\text{отж}}$.

При исследовании слоистой системы Fe (10 мкм) – Ti (2 мкм) нами установлено [3], что процесс фазовых превращений при изохронном отжиге приводит к образованию твердого раствора замещения $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ со стороны подложки образца и интерметаллида Fe_2Ti со стороны покрытия. Интерметаллид Fe_2Ti появляется при отжиге 700°C вместе с интерметаллидом FeTi , который полностью разлагается при 800°C. Наблюдаемый набор фаз соответствует фазам, существующим в бинарной системе Fe – Ti согласно диаграмме равновесных состояний этой системы [4-8]. Процесс фазообразования продолжается при наличии градиента концентраций в однофазных областях системы до достижения предела растворимости Ti в $\alpha\text{-Fe}$ по всему образцу для данной температуры отжига. Процесс

формирования стабильной во времени слоистой системы очень длительный и зависит от коэффициентов диффузии компонентов. Его можно ускорить, если в качестве подложки использовать твердый раствор α -Fe(Ti) с предельной или близкой к предельной концентрации титана (C_{Ti}).

Целью настоящей работы является установление последовательности фазовых преобразований и получение экспериментальных и теоретических данных о закономерностях структурных и фазовых превращений в неравновесной слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) при последовательных изохронных отжигах.

Методика эксперимента

Для приготовления образцов использовался чистый йодидный титан и армко-железо чистотой 99,8 ат.% Fe. Сплав $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ был получен путем сплавления шихты из α -Fe и Ti заданного состава в индукционной печи в вакууме. Подложки для исследований были приготовлены прокаткой на вальцах до толщины 10 мкм с последующим рекристаллизационным отжигом при температуре 950°C в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. в течение 3-х часов. Нанесение титана на одну из сторон подложки проводилось методом магнетронного осаждения на ионно-плазменной установке «Аргамак» [9]. Образцы, предназначенные для нанесения покрытия, размещались на массивном медном держателе, что обеспечивало температуру на образце менее 150°C. Для лучшей адгезии поверхность образцов перед нанесением покрытия подвергали травлению ионами аргона. Толщина покрытия определялась по току и времени осаждения и контролировалась весовым методом.

Толщина напыленного слоя титана подбиралась так, чтобы в процессе отжига средняя по образцу концентрация компонентов в соответствии с диаграммой равновесных состояний при температурах ниже температуры полиморфного превращения α -Ti \leftrightarrow β -Ti (882°C) находилась в двухфазной области α -Fe (Ti) – Fe_2Ti [5]. Для проведения исследований была приготовлена слоистая система $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм), соответствующая средней концентрации титана в объеме образца ~ 16 ат.%, при условии полного растворения титана. Полученные таким путем образцы были подвергнуты последовательным изохронным отжигам в течение 2 часов в

интервале температур от 500 до 1000°C с шагом 50°C в вакуумной печи с остаточным давлением $1 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$. Скорость нагрева составляла 10°C в минуту, охлаждение образцов осуществлялось вместе с печью. После каждого этапа отжига образцы исследовались методами ядерной γ -резонансной спектроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Измерение мессбауэровских спектров проводили на спектрометре MS-110Em при комнатной температуре путем регистрации г-квантов в геометрии на пропускание. Источником γ -квантов служил ^{57}Co в матрице хрома. Калибровку спектрометра осуществляли по эталонному образцу α -Fe. Обработку мессбауэровских спектров выполняли с помощью программного комплекса MSTools методами модельной расшифровки и восстановления функций распределения сверхтонких параметров парциальных спектров [10].

Рентгеновская дифрактометрия использовалась в качестве дополнительного метода. Измерения проводились на дифрактометре BRUKER D8 ADVANCE с излучателем Cu-K α в геометрии Брэгга-Брентано с обеих сторон образца. Идентификация кристаллических фаз проводилась с использованием картотеки порошковых рентгенограмм ASTM и JCPDS. По результатам обработки мессбауэровских спектров и рентгенограмм определялись относительные интенсивности парциальных спектров образующихся фаз и относительные интенсивности соответствующих им дифракционных рефлексов.

Компьютерное моделирование процессов диффузии и фазообразования в слоистой бинарной системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) было проведено с использованием физической модели, основанной на феноменологической теории диффузии Даркена и механизме взаимной диффузии компонентов по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы. Физическая модель разработана и подробно изложена авторами работ [11-14]. Модель реализована в виде компьютерной программы DIFFUSION [14].

Результаты и обсуждение

Характерные мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe , отражающие процессы фазообразования в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм)

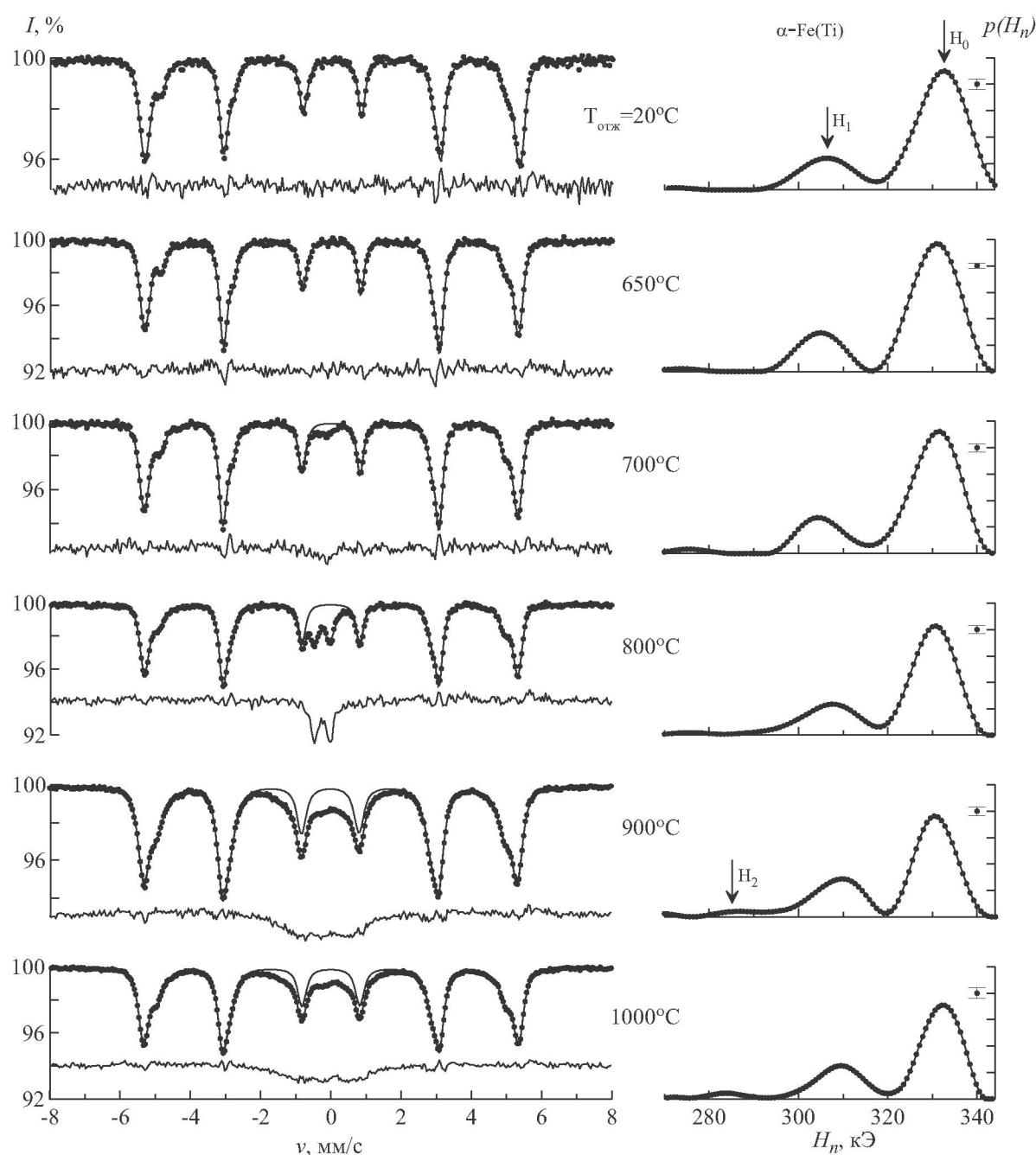


Рис. 1. Мессбауэровские спектры и функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$ на ядрах ^{57}Fe в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм), полученные после последовательных изохронных отжигов

до и после последовательных изохронных отжигов, приведены на рис. 1. На этом же рисунке показаны результаты восстановления функции распределения сверхтонких магнитных полей $p(H_n)$. Обработка мессбауэровских спектров проводилась с учетом лишь магнитной составляющей в суммарном спектре. На рис. 1 видно, что спектр образца до отжига хорошо описывается двумя зеемановскими секстетами, подобными

спектру чистого $\alpha\text{-Fe}$, но несколько отличающимися значениями эффективного магнитного поля. Этот спектр характерен для твердых растворов замещения атомов железа 3d-переходными металлами. Секстет с максимальным значением поля (H_0) отвечает атомам железа, в первой координационной сфере которых находится 8 атомов Fe. Секстет с полем H_1 соответствует атомам железа, у которых среди ближайших

соседей наряду с 7 атомами Fe присутствует один атом титана.

Из разностных спектров, также изображенных на рис. 1, видно, что изменения фазового состава в образце наблюдаются после отжига при 700°C. Для этой температуры отжига на фоне парциального спектра от сплава α -Fe(Ti) в центре появляется парамагнитная составляющая – одиночная линия, которая по мере увеличения температуры отжига до 800°C трансформируется в квадрупольный дублет.

Разностные спектры были подвергнуты обработке и анализу с помощью методов модельной расшифровки и восстановления функции распределения сверхтонких параметров (рис. 2). Из анализа разностных спектров получены следующие значения сверхтонких параметров: для синглета – $\delta_1 = -0.161 \pm 0.024$ мм/с, $\Gamma = 0.392 \pm 0.094$ мм/с ($T_{\text{отж}} = 700^\circ\text{C}$); для дублета – $\delta_2 = -0.246 \pm 0.003$ мм/с, $\varepsilon = 0.220 \pm 0.003$ мм/с,

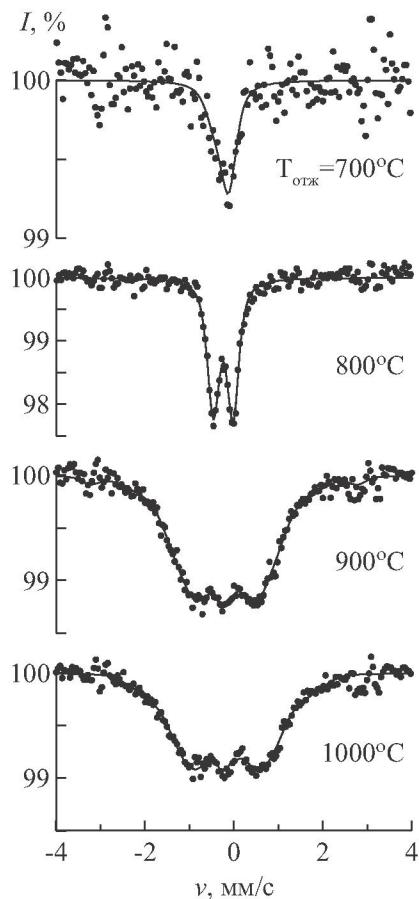


Рис. 2. Мессбауэровские спектры на ядрах ^{57}Fe для соединений FeTi и Fe_2Ti в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм), полученные после последовательных изохронных отжигов

$\Gamma = 0.300 \pm 0.007$ мм/с ($T_{\text{отж}} = 800^\circ\text{C}$), где δ – изомерный сдвиг, ε – квадрупольное смещение, Γ – ширина линии. Сравнение сверхтонких параметров с литературными данными [15, 16] позволило идентифицировать образовавшиеся фазы как интерметаллические соединения FeTi и Fe_2Ti , соответственно. Наличие этих соединений уверенно зарегистрировано нами и с помощью рентгенофазового анализа.

Согласно в разное время опубликованным работам [16, 17], гексагональная фаза Лавеса (MgZn_2 -типа) интерметаллического соединения Fe_2Ti может быть парамагнитной или магнитоупорядоченной. Антиферро-, ферро- и парамагнитное состояния могут быть реализованы в однофазной области с содержанием титана от 30,5 до 35,2 ат%. Обогащенный железом интерметаллид (30,8–32,2 ат.% Ti) ниже температуры Кюри (~384 K) является ферромагнетиком, титанообогащенный интерметаллид (33,3–35,2 ат.% Ti) – антиферромагнетик ниже температуры Нееля (~279 K). Магнитоупорядоченные состояния интерметаллида $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ имеют уширенный за счет сверхтонкого магнитного расщепления мессбауэровский спектр.

В согласии с [16, 17] на рис. 2 видно, что уже при отжиге 800°C в результате взаимной диффузии $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Ti}$ образуется интерметаллид $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ ($x \approx 0$), мессбауэровский спектр которого представляет собой квадрупольный дублет с достаточно узкими резонансными линиями. Дальнейший отжиг (при 900°C) приводит к уширению спектра за счет появления магнитоупорядоченной обогащенной железом фазы. При комнатной температуре (температура проведения мессбауэровского эксперимента) интерметаллид с высоким содержанием титана будет находиться в парамагнитном состоянии, а с низким содержанием титана – в магнитоупорядоченном (ферромагнитном) состоянии. Следовательно, при понижении концентрации Ti в интерметаллиде $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ мессбауэровский спектр будет трансформироваться из квадрупольного дублета в зеемановский секстет с малым магнитным расщеплением [17].

Приведенные рассуждения подтверждаются данными, полученными с помощью рентгеновской дифрактометрии. На рис. 3 приведена зависимость параметров кристаллической решетки интерметаллида $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ от температуры отжига. На рисунке видно, что постоянные решетки

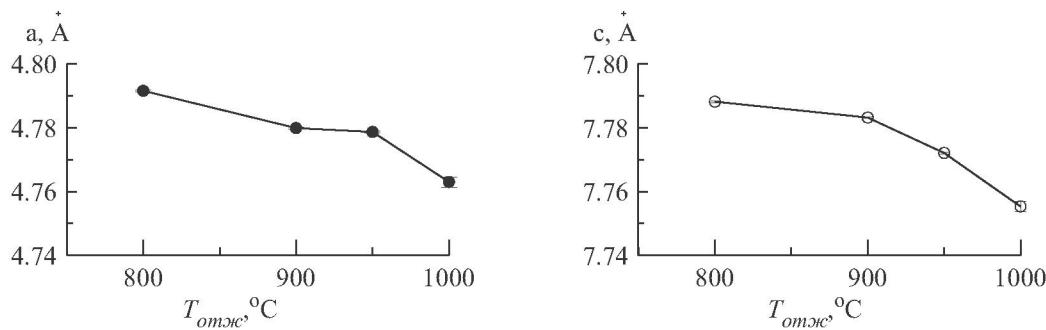


Рис. 3. Зависимость постоянных a и c кристаллической решетки интерметаллида Fe_2Ti в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) от температуры изохронных отжигов

(a и c) фазы Fe_2Ti неуклонно уменьшаются (от $a = 4.7876 \pm 0.0003 \text{\AA}$, $c = 7.7922 \pm 0.0011 \text{\AA}$ до $a = 4.7811 \pm 0.0014 \text{\AA}$, $c = 7.7831 \pm 0.0058 \text{\AA}$ после отжига при 1000°C) из-за увеличения концентрации железа в матрице этого соединения.

Анализ результатов обработки мессбауэровских спектров (рис. 1) показывает, что происходит уменьшение среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n и возрастание стандартного отклонения $S_{p(H_n)}$ с увеличением температуры отжига. Более того, для всех полученных спектров обнаружена практически линейная корреляционная зависимость дисперсии $S_{p(H_n)}^2$ функции распределения $p(H_n)$ от среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n , которая изображена на рис. 4. На этом рис. сплошной и штриховыми линиями показаны результаты расчета по формуле

$$S_{p(H_n)}^2 = \frac{(330.4 - \bar{H}_n)(8 \cdot \Delta H - (330.4 - \bar{H}_n))}{8} \quad (1)$$

при $\Delta H = 24, 26$ и 28 кЭ . Эта формула справедлива в предположении о том, что эффективное магнитное поле H_n на ядре атома железа определяется в основном первой координационной сферой и аддитивно зависит от числа расположенных на ней атомов Ti, которые случайным образом распределены по позициям кристаллической решетки $\alpha\text{-Fe}$ [12].

Наблюдаемое хорошее соответствие экспериментальных и расчетных данных показывает, что определяющим условием изменения среднего значения поля \bar{H}_n и дисперсии $S_{p(H_n)}^2$ распреде-

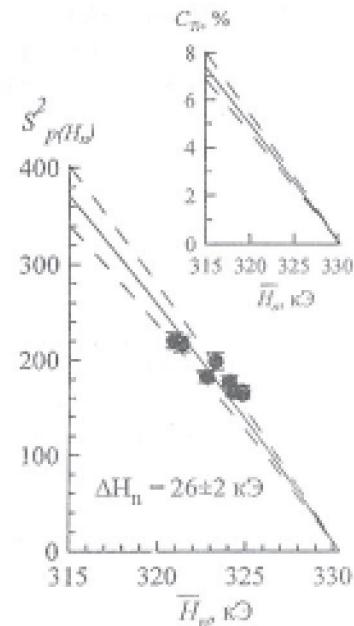


Рис. 4. Корреляционная зависимость дисперсии $S_{p(H_n)}^2$ функции распределения $p(H_n)$ от среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n на ядрах ^{57}Fe для раствора $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм). В верхнем правом углу – зависимость концентрации атомов титана в растворе $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ от среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n .

ления $p(H_n)$ от температуры отжига является изменение концентрации атомов Ti в матрице $\alpha\text{-Fe}$. Следовательно, такое изменение можно использовать для определения средней концентрации C_{Ti} атомов Ti в растворе $\alpha\text{-Fe(Ti)}$. В верхнем правом углу рисунка 4 приведена взаимосвязь концентрации C_{Ti} и среднего значения эффективного магнитного поля \bar{H}_n , с помощью которой можно оценить концентрацию Ti в растворе $\alpha\text{-Fe(Ti)}$. График построен в соответствии с формулой [12]:

$$C_{\text{Ti}} = \frac{330.4 - \bar{H}_n}{8 \cdot \Delta H_n} \cdot 100\%. \quad (2)$$

На рис. 5 представлена зависимость концентрации Ti в твердом растворе на основе α -Fe от температуры изохронного отжига. Штриховой линией показана концентрация, рассчитанная по описанному выше способу. Сплошной линией – концентрация, при расчете которой использован анализ функции распределения сверхтонкого магнитного поля $p(H_n)$. В этом случае в соответствии с биномиальным распределением была использована формула [12]:

$$C_{\text{Ti}} = \frac{I_1/I_0}{8 + I_1/I_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где I_1 – интенсивность секстета с полем H_1 , (относящегося к атомам железа, в первой координационной сфере которых присутствует один атом Ti); I_0 – интенсивность секстета с полем H_0 , (относящегося к атомам железа, в первой координационной сфере которых нет атомов Ti). Как видно на рис. 5, оба способа расчета приводят к практически одинаковому результату, что дает основание использовать при расчете концентрации любой из них.

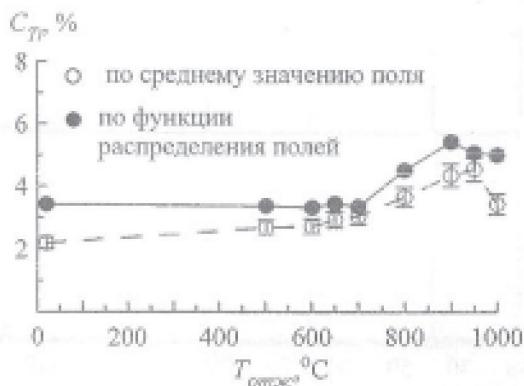


Рис. 5. Зависимость концентрации Ti в растворе α -Fe(Ti) сплошной системы $\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) от температуры изохронных отжигов

По данным рентгеновской дифрактометрии до отжига образцы со стороны покрытия представлены двумя фазами: α -Fe(Ti) и α -Ti, а со стороны подложки – фазой α -Fe(Ti). Параметры постоянной решетки α -Ti до отжига ($a = 2.9456 \pm 0.0031 \text{ \AA}$, $c = 4.6923 \pm 0.0040 \text{ \AA}$) несколько отличаются от параметров эталонного титанового образца из картотеки рентгенограмм

($a = 2.950 \text{ \AA}$, $c = 4.682 \text{ \AA}$), что можно объяснить несовершенством кристаллической структуры осажденного покрытия.

На рис. 6 приведены рентгеновские дифрактограммы слоистой системы $\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.04}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм), снятые после последовательных отжигов с обеих сторон образца. Как и в случае мессбауэровских исследований, рентгеновская спектроскопия не обнаруживает новых фаз при температурах отжига вплоть до 650°C. Однако, при отжиге резко возрастают параметры кристаллической решетки α -Ti: $a = 2.9634 \pm 0.0018 \text{ \AA}$, $c = 4.7512 \pm 0.0023 \text{ \AA}$ при 500°C и $a = 2.9698 \pm 0.0032 \text{ \AA}$, $c = 4.7735 \pm 0.0042 \text{ \AA}$ при 700°C. После очередного отжига при 800°C линии α -Ti на рентгенограмме исчезают.

Увеличение параметров кристаллической решетки титана объясняется следующим. Известны две модификации титана – низкотемпературная α -Ti и высокотемпературная β -Ti. Растворимость железа в α -Ti очень низкая (~0.05 ат.%Fe; [18]) и примесные атомы почти не вызывают изменений параметров кристаллической решетки α -титана, кроме того, внедрение атомов железа в узлы решётки α -титана привело бы к уменьшению параметров решётки, так как металлический радиус (r) железа меньше ($r_{\text{Fe}} = 1.26 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}} = 1.46 \text{ \AA}$; [19]). Высокая растворимость железа в β -Ti (~20 ат.-%), большое значение коэффициента диффузии, способность железа значительно понижать температуру полиморфного перехода $\beta \leftrightarrow \alpha$ до комнатной (в чистом титане переход происходит при температуре 882.5°C) обеспечивают даже при низкотемпературном отжиге (500°C) быструю диффузию железа в β -титан. После отжигов, при комнатной температуре снова образуется α -Ti-фаза, но уже как пересыщенный твёрдый раствор внедрения атомов железа в ее кристаллическую решетку. Внедрение атомов железа в междуузлия увеличивает параметры решётки титана.

В свою очередь, атомы титана, внедряясь в решётку α -Fe и образуя раствор замещения, увеличивают параметр (a) решетки α -Fe. Этот процесс становится заметен в объеме образца и со стороны подложки только после отжига при 800°C

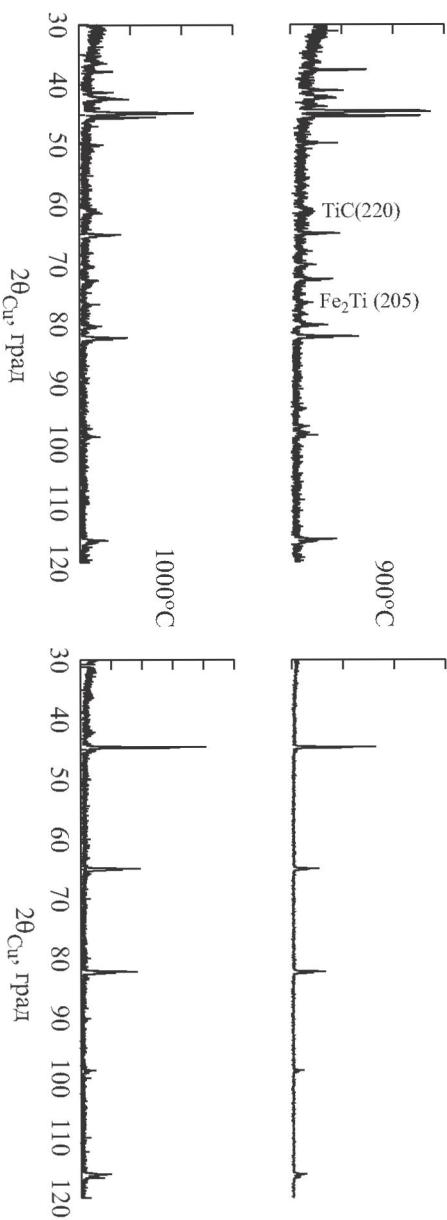


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы сплошной системы $\text{Fe}_{0.96}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм), полученные после последовательных изохронных отжигов

(до 650°C – 2.8641 ± 0.0003 Å, при 700°C – 2.8651 ± 0.0003 Å, при 800°C – 2.8678 ± 0.0003 Å).

Максимальное значение параметра $a = 2.8711$ Å наблюдается при 900°C , что соответствует максимуму концентрации титана в сплаве. При этой же температуре в функции распределения

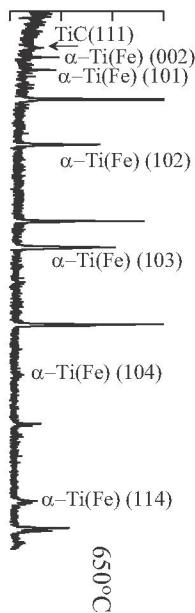
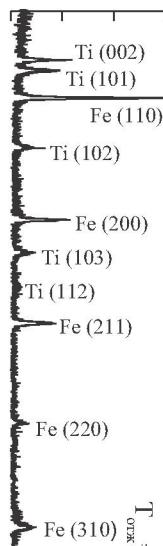
магнитного поля (рис. 1) появляется секунд с полем H_1 , соответствующий атомам железа, у которых в ближайшем окружении кроме 6 атомов Fe присутствуют 2 атома Ti, что также соответствует увеличению концентрации титана в сплаве.

На рис. 7 приведены зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбау-

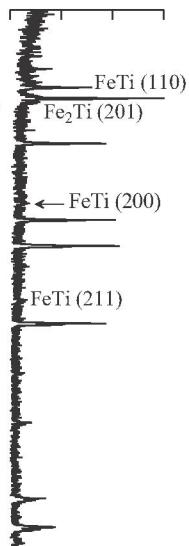
Ті-сторона

Fe_{0.966}Ti_{0.034}-сторона

T_{ок}=20°C

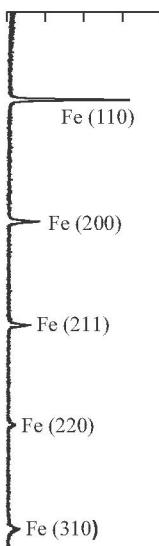
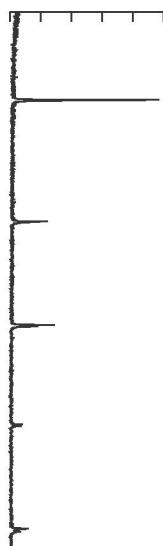
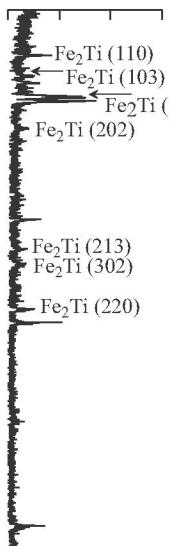


700°C



800°C

Относительная интенсивность



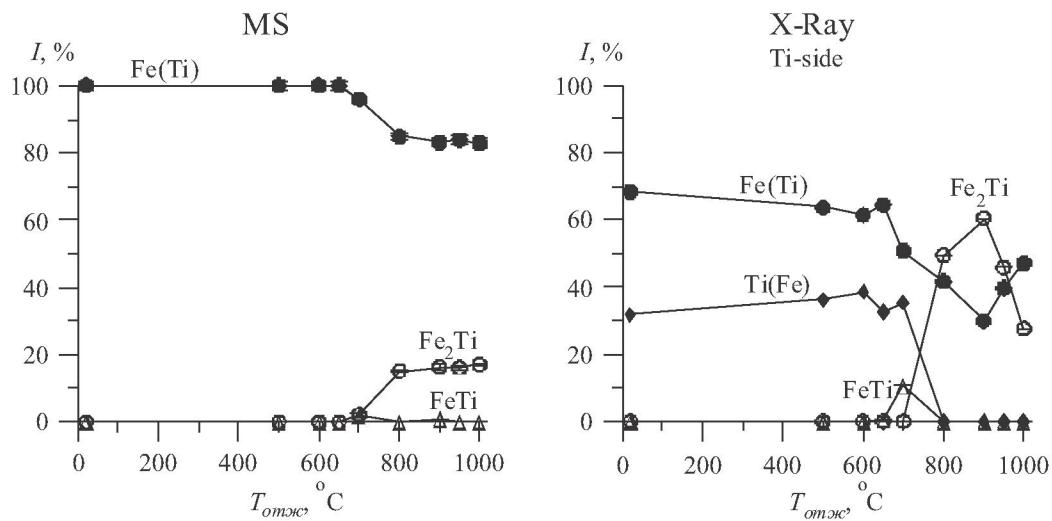


Рис. 7. Зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров и дифракционных рефлексов образующихся фаз в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) от температуры изохронных отжигов

эровских спектров и относительных интенсивностей дифракционных рефлексов для образующихся фаз от температуры отжига. Ясно видно качественное согласие результатов, полученных методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции. Из рисунков следует, что при $T_{\text{отж}} \geq 800^{\circ}\text{C}$ процесс фазообразования практически прекращается. Со стороны подложки фазовый состав не меняется и представлен твердым раствором $\alpha\text{-Fe(Ti)}$ с концентрацией $\text{Ti} \sim 4.9\%$ (рис. 5). Со стороны покрытия присутствует магнитоупорядоченный (ферромагнитный) интерметаллид $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ (рис. 3).

Компьютерное моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) осуществляли в рамках феноменологической теории Даркена и механизма взаимной диффузии по непрерывным каналам фаз в двухфазных областях системы [9, 13] с учетом всех особенностей фазовой диаграммы состояний бинарной системы Fe-Ti. Частотные факторы D^0 и энергии активации Q для парциальных коэффициентов диффузии принимались одинаковыми для обоих компонентов и подбирались с целью наилучшего описания экспериментальных данных

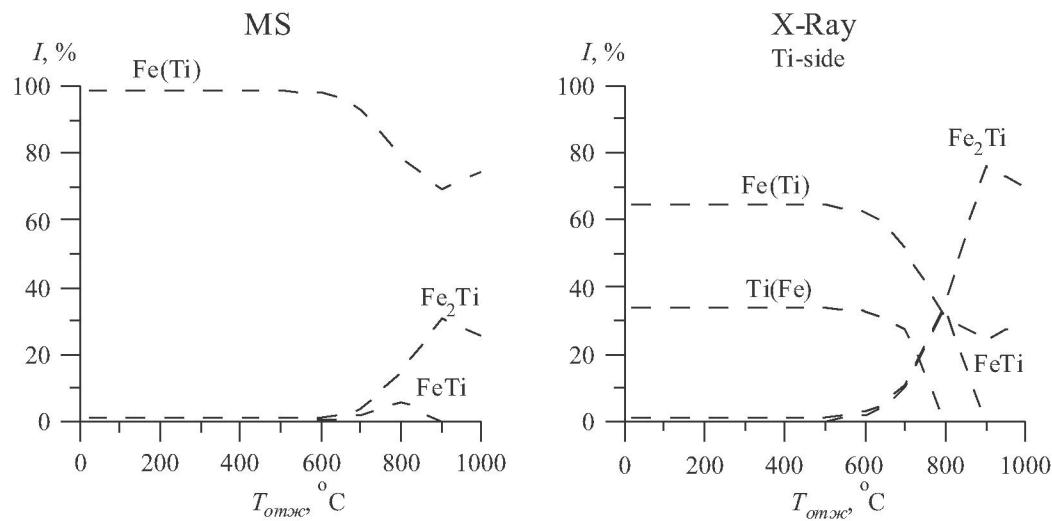


Рис. 8. Расчетные зависимости относительных интенсивностей парциальных мессбауэровских спектров и дифракционных рефлексов образующихся фаз в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) от температуры изохронных отжигов

($D_{\text{Ti}}^0 = D_{\text{Fe}}^0 = 2.0 \cdot 10^4 \text{ мкм}^2/\text{с}$, $Q_{\text{Ti}} = Q_{\text{Fe}} = 1.6 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$). Эффективные глубины проникновения рентгеновского пучка для обоих компонентов, а также вероятности эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe в различных фазах принимались одинаковыми. В частности, эффективные глубины и проникновения рентгеновского пучка для обоих компонентов принимались равными 3 мкм.

Результаты компьютерных расчетов показаны на рис. 8. Как видим, все особенности термически индуцированного процесса фазообразования (температурная последовательность фазообразования, относительное содержание образованных фаз) в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм), наблюдаемые экспериментально (рис. 7) при последовательных изохронных отжигах, хорошо описываются теоретически в рамках предложенных физических представлений [9, 12].

Выводы. Методами мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и рентгенофазового анализа с привлечением компьютерного моделирования проведены исследования термически индуцированных процессов диффузии и фазовых превращений в слоистой системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) при последовательных двухчасовых изохронных отжигах от 20 до 1000°C с шагом 50°C в вакууме. В результате проведенных исследований:

1) установлена последовательность фазовых преобразований и получена информация об относительном содержании фаз, формирующихся в образцах на каждом из этапов отжига;

2) показано, что направленность фазовых превращений определяется изменением локальной концентрации компонентов в процессе их взаимной диффузии в образце и соответствует особенностям фазовой диаграммы равновесного состояния бинарной системы $\text{Fe}-\text{Ti}$;

3) обнаружено коррелированное изменение среднего значения и дисперсии функции распределения сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe в твердом растворе $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ с изменением концентрации примеси; предложен метод определения концентрации атомов Ti в растворе $\alpha\text{-Fe}$ по среднему значению сверхтонкого магнитного поля на ядрах ^{57}Fe ;

4) в процессе последовательных термических отжигов система остается слоистой и представлена со стороны подложки твердым раствором титана в $\alpha\text{-Fe}$, а со стороны покрытия – раствором $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ и интерметаллидом $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$, обогащенным железом;

5) результаты компьютерного моделирования процессов диффузии и фазообразования в слоистой бинарной системе $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм) при последовательных изохронных отжигах хорошо описывают экспериментальные данные, полученные методами мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kadyrzhakov K.K., Rusakov V.S., Turkebaev T.E., Vereshchak M.F., Kerimov E.A., Plaksin A. Mossbauer study of thin iron film beryllization // Hyperfine Interaction. 2002. V. 141-142, N 1-4. P. 453.
2. Кадыржанов К.К., Керимов Э.А., Плаксин Д.А., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Мессбауэровские исследования фазообразования в слоистых системах железо-бериллий // Поверхность. 2003. № 8. С. 74-78.
3. Манакова И.А., Верещак М.Ф., Сергеева Л.С., Антонюк В.И., Тулеушев Ю.Ж., Русаков В.С., Кадыржанов К.К. Особенности формирования интерметаллида Fe_xTi в слоистой системе $\text{Fe}(10 \text{ мкм})\text{-Ti}(2 \text{ мкм})$ при изохронном отжиге // Тезисы докл. 7-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». Алматы, 2009. С. 126.
4. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 1. 608 с.
5. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Госфизматиздат, 1962. Т. 2. С. 881.
6. Борискина Н.Г., Мясникова К.П. Изучение растворимости Fe , Mn и Cu в $\text{б}-\text{Ti}$ // Титан и его сплавы. АН СССР. 1962. Вып. 7. С. 61-67.
7. Коллинз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988. 222 с.
8. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х т. М.: Машиностроение, 1997. Т. 2. С. 569.
9. Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. Удовский А.Л. Физические основы ионных технологий создания стабильных многослойных металлических систем. Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2001. 315 с.
10. Русаков В.С. Мессбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы: ОПНИ ИЯФ НЯЦ РК, 2000. 431 с.
11. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э. Механизм термической стабилизации слоистых металлических систем. // Изв. РАН. 2005. Т. 69, № 10. С. 1482-1487.
12. Кадыржанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., Русаков В.С., Туркебаев Т.Э. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. М.: МГУ, 2005. 638 с.
13. Русаков В.С., Кадыржанов К.К., Туркебаев Т.Э., Плаксин Д.А., Жанкадамова А.М. Физическая модель процессов диффузии и фазообразования в бинарных слоистых системах // Поверхность. 2006. № 1. С. 33-40.

14. Русаков В.С., Сухоруков И.А., Жанкадамова А.М., Кадыржанов К.К. Моделирование термически индуцированных процессов диффузии и фазообразования в слоистых бинарных металлических системах // ФММ. 2010. Т. 109, № 5. С. 584-593.
15. Sumiyama K., Ezava H., Nakamura Y. Metastable Fe(1-x)Ti(x) alloys produced by vapor quenching // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. V. 93, N 1. P. 81-86.

16. Nakamichi T. Ferro- and Antiferromagnetism of the Laves Phase Compound in Fe-Ti Alloy System // J. Phys. Soc. Japan, 1968. V. 25. P. 1789.

17. Wertheim G.K., Wernick J.H. and Sherwood R.C. Model for the Composition-Dependent Ferromagnetic to Antiferromagnetic Transition in Fe_2Ti // J. Appl. Phys. 1970. V. 41, N 3. P. 1325-1326.

18. Корнилов И.И. Титан. М.: Наука, 1975. 123 с.

19. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. С. 21.

Резюме

Қабатты жүйедегі 20°-тан 1000°C-га дейін бірінен кейін бірін екі сағаттық жасытудағы $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 мкм) – Ti (2 мкм)-н диффузиялық және фазалық өзгеруі термиялық индукцияланған процестерінде мессбауэрдің спектроскопия, ренттегендік дифракция және компьютерлік модельдеу әдістерімен зерттелді. Зерттелетін жүйе көлемінде және жоғары жақ қабаттарында фазалық өзгерудің тізбектелуі анықталды және фазалық салыстырмалы концентрациясы алынды. $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ қатты ерітіндісінде өте жілішке магнитті ерісінде ^{57}Fe ядросының тарату функциясының дисперсиясы мен орта мәнінің өзгеруінің өзара байланысы байқалды. $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ коспалардың араласу ерітіндісінде атомдардың концентра-

циясын анықтау тәсілі ұсынылды. Жасыту кезінде зерттелетін жүйе қабатты болады және төсөлгіш жағынан Ti -н $\alpha\text{-Fe}$ қатты ерітіндінің концентрациясы $C_{\text{Ti}} \approx 4.9 \pm 0.14$ ат.%, ал қапталуы жағынан темірі басым интерметаллид $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ -тің бар екені көрсетілді. Эксперименттік тәжірибелер нәтижелері компьютерлік модельдеу есептеулерінің нәтижесімен жақсы сай келеді.

Summary

Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and computer simulation methods were used to investigate thermally induced diffusion and phase formation processes in the lamellar system $\text{Fe}_{0.966}\text{Ti}_{0.034}$ (10 mm) – Ti (2 mm) subjected to sequential two-hours annealing at temperature range from 20 to 1000°C. The relative concentrations of formed phases and sequence of phase transformations in near-surface layers and the bulk of the investigated samples have been obtained. The correlated change of the average value and function dispersion of hyperfine magnetic field distribution on ^{57}Fe nuclei in $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ solid solution have been observed. The definition method of substitution impurity atoms concentration in $\alpha\text{-Fe}(\text{Ti})$ solution was offered. It was shown that in the thermal annealing process the system preserves the lamellar structure with the substrate-facing side represented by solid Ti solution in $\alpha\text{-Fe}$ with $C_{\text{Ti}} \approx 4.9 \pm 0.14$ ат.%, concentration, and with the iron-enriched intermetallide $\text{Fe}_{2+x}\text{Ti}_{1-x}$ at the coating-facing side. The results of computer simulations of thermally induced diffusion and phase formation processes in the investigated binary system are presented. The results of experimental investigations are in a good agreement with computer simulation data.

Институт ядерной физики НЯЦ РК, г. Алматы,
Московский государственный университет,
г. Москва

Поступила 28.09.10г.