

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова робота
на правах рукопису

Ремізов Дмитро Олексійович

УДК 621.762.53

ДИСЕРТАЦІЯ

**СТВОРЕННЯ НОВИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ АРМОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ
НА ОСНОВІ ТИТАНУ ТА ЙОГО СПЛАВІВ ІЗ ПІДВИЩЕНИМИ ФІЗИКО-
МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

13 – Механічна інженерія

132 – Матеріалознавство

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ Д.О. Ремізов

Науковий керівник: _____ Лобода Петро Іванович академік
НАН України, д.т.н., проф.

КИЇВ 2021

АНОТАЦІЯ

Ремізов Д. О. Створення нових конструкційних армованих матеріалів на основі титану та його сплавів з підвищеними фізико-механічними властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 «Матеріалознавство». Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробленню фізико-хімічних основ одержання та керуванню кінетичних параметрів процесу СЗЕС із розплаву на формування мікроструктури та фізико-механічних властивостей композиційних матеріалів Ti-TiB.

З метою підвищення фізико-механічних властивостей сплаву Ti-TiB було розроблено технологічну схему отримання спрямовано-закристалізованого сплаву методом ЕПП та БЗП. Виходячи із діаграми стану Ti-B, було взято вихідні матеріали в кількостях, які відповідають евтектичному складу: 94,7 % Ti і 5,3 % TiB₂. Дослідження мікроструктури показало, що як у повздовжньому, так і в поперечному перетинах мікроструктура сплаву представлена суцільною матричною фазою із Ti та зерен, волокон із TiB.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що сплав складається з α -Ti та фази TiB. У процесі плавки відбувається взаємодія дибориду титану з титаном із утворенням TiB, існування якого з термодинамічної точки зору більш вірогідне, ніж TiB₂. Методом мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що хімічний склад включень витягнутої більш темної за кольором фази відповідає еквімолярному співвідношенню, що підтверджує повне протікання реакції взаємодії Ti з TiB₂ і утворенню TiB.

Мікроструктура сплаву в площині поперечного і повздовжнього перетину представляє собою матрицю із Ti з включеннями диборидної фази. Довжина диборидної фази в повздовжньому напрямку в 50–100 разів перевищує протяжність фази бориду в поперечному перетині зливку. Що свідчить про

формування витягнутих в напрямку руху фронту кристалізації включень боридної фази. Встановлено, що мікроструктура центральної частини зливку характеризується значно більшими за розмірами включеннями боридної фази, як в повздовжньому так і в поперечному перетинах, що може бути обумовлено підігріванням з поверхні розплаву і зменшенням швидкості кристалізації.

За допомогою кількісної металографії показано як змінюється кількість боридних включень, по площині, на 100 мкм². Встановлено, що кількість включень боридної фази збільшується від центру до краю відливка. При цьому спостерігається обернено пропорційна залежність між поперечним розміром фази TiB і кількістю включень.

З метою з'ясування впливу швидкості кристалізації розплаву евтектичного квазібінарного сплаву на кількість, морфологію та однорідність розподілу включень TiB досліджували кінетику процесу кристалізації розплаву в умовах зонної плавки порошкових матеріалів. За даними рентгенофазового аналізу титанова матриця композиційного матеріалу складається переважно з фази α -Ti, причому зі збільшенням швидкості кристалізації області когерентного розсіювання як α -Ti, так і фази TiB, зменшуються, що добре узгоджується з даними кількісної металографії. Боридні включення, що формуються на краю кристалу, так і в центральній його частині переважно витягнуті вздовж напрямку росту кристалу.

Встановлено, що в площині повздовжнього перетину кристалу зі збільшенням швидкості кристалізації кількість волокон зменшується, а їх розмір збільшується. У центральній же частині розмір включень закономірно зменшується, а їх кількість збільшується, що може бути пов'язано з більш інтенсивним перемішуванням розплаву в тонкому прошарку за рахунок індукційного нагрівання.

Для підтвердження впливу температурного градієнта в кристалі на кількість та розмір включень, проводили обробку попередньо закристалізованого евтектичного сплаву Ti-TiB в умовах електронно-променевого оплавлення. Для значного збільшення температурного градієнта на фронті кристалізації, плавці

піддавали пластину товщиною 2 мм із спрямовано закристалізованого з розплаву та прокатоного кристалу евтектичного сплаву та проводили нагрівання пучком 200 мкм в діаметрі. Таке переплавлення дозволило збільшити температурний градієнт приблизно 2 рази в порівнянні з зонною індукційною плавкою. За даними кількісної металографії, кількість включень збільшилась у 40 разів. При цьому розмір включень склав менше 1 мкм в діаметрі, що майже на порядок менше за розміри боридних включень у сплавах спрямовано закристалізованих в умовах індукційної зонної плавки.

З метою визначення мікротвердості кристалів евтектичних сплавів проводили дослідження в залежності від навантаження як вздовж, так і впоперек до напрямку розташування включень боридної фази. Встановлено, що інтегральна мікротвердість композиту Ti-TiB практично не залежить від розміру боридних включень, а переважно визначається їх об'ємною долею в кристалі композиту та навантаженням на індентор.

Показано вплив кількості та розміру включень із TiB на міцність та пластичність кристалів евтектичного сплаву зразків, які піддавались випробуванню на розтягування. Встановлено, що з підвищенням швидкості деформування при однакових структурно-геометричних характеристиках композиту величина міцності зростає. Діаграма «напруження-деформація» практично має однаковий вигляд і спостерігається чотири характерні ділянки. Найбільш чітко видно на мікроструктурах зламів, отриманих при мінімальних швидкостях деформування, що включення TiB не тільки переміщуються в поздовжньому напрямку, але й згинаються. Поблизу зігнутих у процесі деформування волокон формуються області з ямковим характером руйнування, що свідчить про можливість пластичної деформації матричної фази під час згинання волокон.

З метою визначення механічних характеристик сплаву, у якому волокна орієнтовані переважно в одному напрямку, заготовку, отриману методом ЕПП, піддавали прокатуванню. Після прокатування, для вирівнювання хімічного складу по відношенню до домішок, прокатані пластини розрізалися на заготовки та

нагрівалися в печі до $T=900^{\circ}$, а потім гартувалися в середовищі: води, масла, повітря та охолоджувалися зі швидкістю охолодження печі. Мікроструктура сплаву залишається волокнистою, тільки на відміну від закристалізованого, у якому волокна розташовуються хаотично, під час прокатування волокна повертаються переважно в напрямку прокатування. Встановлено, що максимальні значення міцності на 150–200 МПа вищі в порівнянні з непрокатаними з найбільш дрібними боридними включеннями. Під час випробування на міцність в умовах розтягування встановлено, що не залежно від режимів термообробки прокатаного армованого волокнами бориду титану, максимальне значення міцності збільшується в 2 і більше разів у порівнянні з чистим неармованим титаном і досягає 840–910 МПа.

Встановлено вплив природи матричної фази та швидкості кристалізації на розміри та кількість волокон під час затвердіння розплаву квазібінарного евтектичного сплаву Ti-TiB. Досліджувалися кристали спрямовано закристалізовані в умовах безтигельної зонної плавки зі швидкістю охолодження $10^{30}/\text{с}$ та порошки відцентрово-розпилені, швидкість охолодження розплаву при отриманні яких складала $10^{50}/\text{с}$. По суті, у фізичному експерименті по розпиленню розплавів евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та Ti-TiB реалізується подібність процесів теплопередачі від центру краплі до її поверхні, що дає змогу встановити переважний вплив природи матричної фази на процеси кристалізації і, перш за все, процеси формування структури природньо армованих матеріалів під час кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем. Аналіз мікроструктури порошків, отриманих методом відцентрового розпилення показав, що структура являє собою сіру матрицю, та щільно розташовані по всьому об'єму порошку значно більш дисперсні, в порівнянні з спрямовано-закристалізованим сплавом та хаотично орієнтовані включення темно- та світло-сірого кольору. Дослідження розміру волокон монобориду титану в зразках, отриманих цими методиками, показало, що розмір волокон монобориду титану, отриманого в умовах спрямованої кристалізації лежить в межах від 2,97 мкм до 72 мкм, а волокна

монобориду титану в структурі порошків, отриманих в умовах масової кристалізації мали розміри від 1,27 мкм до 7,95 мкм.

Ключові слова: спрямована кристалізація, зонна плавка, електронно-променева плавка, сплав, титан, диборид, механічні властивості, сплав Ti-TiB, напруження, кристал, волокна.

ABSTRACT

Remizov D.O. Creation of new structural reinforced materials based on titanium and its alloys with high physical and mechanical properties. – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy on a specialty 05.16.06 – powder metallurgy and composite materials. Technical Sciences (13 Mechanical Engineering) 132 Materials Science – National Technical University of Ukraine, Kyiv Polytechnic Institute named after Igor Sikorsky, Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the development of physico – chemical bases for obtaining and controlling the kinetic parameters of the MFS process from the melt to the formation of the microstructure and physico – mechanical properties of Ti – TiB composite materials.

In order to improve the physical and mechanical properties of the Ti-TiB alloy, a technological scheme for obtaining a directionally crystallized alloy by the method of EPP and BZP was developed. Based on the Ti-B state diagram, the starting materials were taken in quantities corresponding to the eutectic composition: 94.7% Ti and 5.3% TiB₂. The study of the microstructure showed that both in the longitudinal and in the cross sections the microstructure of the alloy is represented by a continuous matrix phase of Ti and grains, fibers of TiB.

It was established by the method of X-ray diffraction analysis that the alloy consists of α -Ti and TiB phase. In the process of melting, titanium diboride interacts with titanium to form TiB, the existence of which is more likely from a thermodynamic point of view than TiB₂. The method of micro-X-ray spectral analysis showed that the chemical composition of the inclusions of the extracted darker phase corresponds to the equimolar ratio, which confirms the full course of the reaction of the interaction of Ti with TiB₂ and the formation of TiB.

The microstructure of the alloy in the plane of the transverse and longitudinal section is a matrix of Ti with inclusions of diboride phase. The length of the diboride phase in the longitudinal direction is 50–100 times longer than the length of the boride phase in the cross section of the ingot. Which indicates the formation of elongated in the direction of movement of the crystallization front inclusions of the boride phase. It is established that the microstructure of the central part of the ingot is characterized by much larger inclusions of the boride phase, both in longitudinal and transverse sections, which may be due to heating from the melt surface and reducing the crystallization rate.

Quantitative metallography shows how the number of boride inclusions changes in the plane per 100 μm^2 . It is established that the number of boride phase inclusions increases from the center to the edge of the casting. In this case, there is an inversely proportional relationship between the transverse size of the TiB phase and the number of inclusions.

In order to elucidate the effect of the eutectic quasi-binary alloy melt crystallization rate on the number, morphology and homogeneity of the distribution of TiB inclusions, the kinetics of the melt crystallization process under conditions of zone melting of powder materials was studied. According to X-ray phase analysis, the titanium matrix of the composite material consists mainly of the α -Ti phase, and with increasing crystallization rate of the coherent scattering region, both α -Ti and TiB phases decrease, which agrees well with quantitative metallography. Boride inclusions formed at the edge of the crystal and in its central part are mainly elongated along the direction of growth of the crystal.

It is established that in the plane of longitudinal section of the crystal with increasing crystallization rate the number of fibers decreases and their size increases. In the central part, the size of the inclusions naturally decreases, and their number increases, which may be due to more intensive mixing of the melt in a thin layer due to induction heating.

To confirm the influence of the temperature gradient in the crystal on the number and size of inclusions, the pre-crystallized eutectic Ti-TiB alloy was treated under electron beam melting. To significantly increase the temperature gradient at the crystallization front, the fins were subjected to a 2 mm thick plate of directionally crystallized from the melt and rolled crystal eutectic alloy and heated with a beam 200 μm in diameter. This remelting allowed to increase the temperature gradient by about 2 times compared to the zone induction melting. According to quantitative metallography, the number of inclusions has increased 40 times. The size of the inclusions was less than 1 μm in diameter, which is almost an order of magnitude less than the size of boride inclusions in alloys directed crystallized under conditions of induction band melting.

In order to determine the microhardness of eutectic alloy crystals, studies were performed depending on the load both longitudinally and transversely to the direction of the boride phase inclusions. It was found that the integral microhardness of Ti-TiB composite practically does not depend on the size of boride inclusions, but is mainly determined by their volume fraction in the composite crystal and the load on the indenter.

The influence of the number and size of TiB inclusions on the strength and plasticity of eutectic alloy crystals of samples subjected to tensile testing is shown. It is established that with increasing deformation rate with the same structural and geometrical characteristics of the composite, the strength increases. The stress-strain diagram has almost the same appearance and there are four characteristic areas. It is most clearly seen in the microstructures of fractures obtained at minimum strain rates that TiB inclusions not only move in the longitudinal direction, but also bend. Near the bent fibers in the process of deformation, areas with the pit character of fracture are

formed, which indicates the possibility of plastic deformation of the matrix phase during bending of the fibers.

In order to determine the mechanical characteristics of the alloy, in which the fibers are oriented mainly in one direction, the workpiece obtained by the EPP method was subjected to rolling. After rolling, to equalize the chemical composition in relation to impurities, the rolled plates were cut into blanks and heated in a furnace to $T-900^{\circ}$, and then hardened in the environment: water, oil, air and cooled at the cooling rate of the furnace. The microstructure of the alloy remains fibrous, only in contrast to the crystallized, in which the fibers are arranged chaotically, during rolling the fibers are rotated mainly in the rolling direction. It is established that the maximum strength values are 150–200 MPa higher in comparison with the unrolled ones with the smallest boride inclusions. During the tensile strength test, it was found that regardless of the heat treatment regimes of rolled fiber-reinforced titanium boride, the maximum value of strength increases 2 or more times compared to pure non-reinforced titanium and reaches 840-910 MPa.

The influence of the nature of the matrix phase and the rate of crystallization on the size and number of fibers during solidification of the melt of the quasi-binary eutectic alloy Ti-TiB is established. The investigated crystals were crystallized in the conditions of crucible-free zone melting with a cooling rate of $103^{\circ} / \text{s}$ and centrifugal-sprayed powders, the cooling rate of the melt in the production of which was $105^{\circ} / \text{s}$. In fact, in the physical experiment on spraying the melts of eutectic alloys $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ and Ti-TiB the similarity of heat transfer processes from the center of the drop to its surface is realized, which allows to establish the predominant influence of the matrix phase on crystallization processes and, above all, structure formation processes. naturally reinforced materials during crystallization of eutectic alloys of quasi-binary systems. Analysis of the microstructure of the powders obtained by centrifugal spraying showed that the structure is a gray matrix, and densely distributed throughout the volume of the powder is much more dispersed, compared with directional crystallized alloy and chaotically oriented inclusions of dark and light gray. The study of the size of titanium monoboride fibers in the samples obtained by these methods showed that the

size of titanium monoboride fibers obtained under directional crystallization is in the range from 2.97 μm to 72 μm , and titanium monoboride fibers in the structure of powders obtained under mass crystallization had sizes from 1.27 microns to 7.95 microns.

Key words: directional crystallization, band melting, electron beam melting, alloy, titanium, diboride, mechanical properties, Ti–TiB alloy, stress, crystal, fibers.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Статті у фахових виданнях:

1. Лобода П. І., **Ремізов Д. О.**, Григоренко С. Г., Березос В. О., Северін А. Ю. Однорідність мікроструктури сплаву Ti-TiB, отриманого в умовах електронно-променевого переплаву. *Современная электрометаллургия*. № 3, 2019 (вересень) С. 55–61. ISSN: 0233–7681.

2. **Ремізов Д. О.**, Богомол Ю. І., Лобода П. І. Вплив швидкості кристалізації на мікроструктуру та властивості сплаву Ti-TiB. *Современная электрометаллургия*. 2020. № 1. С. 46–51. ISSN: 0233–7681.

3. **Ремізов Д. О.**, Лобода П. І., Богомол Ю. І. Вплив структурно-геометричних характеристик фазових складових на механічні властивості закристалізованого із розплаву евтектичного складу Ti-TiB. *Проблеми тертя та зношування*. 2020. С. 68–77. ISSN: 0370–2197.

4. Loboda P. I., Soloviova T. O., Bogomol Yu. I., **Remizov D. O.** & Bilyi O. I. Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB₆-TiB₂ system. *Journal of Superhard Materials* volume 37, p. 394–401(2015). (Scopus) (іноземне видання) ISSN ONLINE: 1934–9408.

Тези: Ремізов Д. О., Лобода П. І., Солодкий Є. В., Богомол Ю. І. Армований металокерамічний композит на основі титану, отриманий методом електронно-променевої плавки. *Матеріали Міжнар. наук. конф. «Матеріали для роботи в екстремальних умовах-7»* (Київ, 30 листоп. – 2 груд. 2017). Київ, 2017. С. 51–53. *Особистий внесок здобувача:* отримання порошкової суміші, пресування, підготовка зразків для досліджень механічних властивостей, аналіз отриманих даних, підготовка до опублікування.

Патенти:

1. Патент на винахід № у 2019 03433. СПОСІБ ОТРИМАННЯ АРМОВАНОГО МЕТАЛОКЕРАМІЧНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ТИТАНУ. **Ремізов Дмитро Олексійович**, Лобода Петро Іванович, Богомол Юрій Іванович. 27.08.2019.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	16
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	22
РОЗДІЛ 1 СТАН ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА І ЗАСТОСУВАННЯ ТИТАНУ ТА ЙОГО СПЛАВІВ.....	23
1.1 Виробництво титану та його сплавів із високими фізико-механічними властивостями	23
1.2 Стан проблеми отримання сплавів Ti-TiB та особливості процесу сплавоутворення	24
1.2.1 Діаграма стану системи Ti-B	32
1.2.2 Особливості процесу фазоутворення.....	35
1.3 Вплив легування та домішок на властивості сплавів системи Ti-TiB.....	37
1.3.1 Бор та його властивості.....	44
1.4 Класифікація титанових сплавів	46
1.4.1 За хімічним складом.....	46
1.4.2 За фазовим склад	48
1.4.3 За областю застосування.....	49
1.5 Взаємодія титану з газами.....	52
1.6 Методи отримання титану та його сплавів	56
1.6.1 Індукційна вакуумна плавка (ІВП)	56
1.6.2 Дугова вакуума плавка (ДВП).....	57
1.6.3 Плазмово-дугова плавка (ПДП)	59
1.6.4 Електронно-променева плавка (ЕПП).....	61
1.7 Висновки та постановка задачі.....	70
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ	72
2.1 Вихідні матеріали.....	72
2.2 Змішування	73
2.3 Сушка порошкових пресовок	74

	14
2.4 Електронно-променева плавка	75
2.4.1. Технологія плавки.....	80
2.5 Безтигельна зонна плавка (БЗП).....	81
2.6 Дослідження мікроструктури та хімічного складу сплаву Ti-TiB.....	82
2.7 Рентгенофазовий аналіз.....	83
2.8 Дослідження механічної міцності сплаву Ti-TiB	84
2.9 Дослідження мікротвердості сплаву Ti-TiB.....	86
РОЗДІЛ 3 ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ СПЛАВУ Ti-TiB ПІД ЧАС КРИСТАЛІЗАЦІЇ В УМОВАХ ЕПП.....	88
3.1 Закономірності формування мікроструктури сплаву Ti-TiB, отриманого в умовах електронно-променевого переплавлення	88
3.2 Висновки до розділу 3	98
РОЗДІЛ 4 КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ СПЛАВІВ Ti-TiB ПІД ЧАС КРИСТАЛІЗАЦІЇ ІЗ РОЗПЛАВУ.....	99
4.1 Вплив швидкості кристалізації на мікроструктуру та властивості сплаву Ti-TiB.....	99
4.2 Формування мікроструктури і фізико-механічних властивостей в умовах надшвидкісного охолодження розплаву.....	107
4.3 Висновки до розділу 4	110
РОЗДІЛ 5 ВЗАЄМО'ЯЗОК МІЖ МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА МІКРОСТРУКТУРОЮ АРМОВАНОГО ТИТАНУ.....	111
5.1 Механізм підвищення твердості сплаву Ti-TiB.....	111
5.2 Вплив структурно-геометричних параметрів фазових складових на механічні характеристики сплаву Ti-TiB.....	114
5.3 Висновки до розділу 5	124
РОЗДІЛ 6 ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРМОВАНОГО ТИТАНУ.....	125
6.1 Вплив термомодеформаційної обробки на механічні властивості армованого титану та його сплавів	125
6.2 Висновки до розділу 6	140

РОЗДІЛ 7 ВПЛИВ ПРИРОДИ МАТРИЧНОЇ ФАЗИ НА СТРУКТУРНО ГЕОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ ІЗ РОЗПЛАВУ КВАЗІБІНАРНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-V-La.....	142
7.1 Висновки до розділу 7.....	154
ВИСНОВКИ.....	155
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	158

ВСТУП

Актуальність роботи. Титанові сплави є одним з основних конструкційних матеріалів, який використовується в літако-, судно-, ракетобудуванні, медицині та багатьох інших галузях. Чистий титан характеризується малою міцністю ($\sigma = 250\text{--}450$ МПа) та високою пластичністю ($\delta=50\text{--}65\%$, $\psi=70\text{--}90\%$), володіє стійкістю в багатьох агресивних середовищах та має невисоку щільність ($\rho=4.5\text{г/см}^3$) [1].

Зміцнення титану досягається шляхом легування. Залежно від впливу на температуру поліморфного перетворення титану $\beta \leftrightarrow \alpha$, розрізняють:

- α -стабілізатори, які розширюють область існування α -фази. Головним α -стабілізатором титанових сплавів є алюміній, оскільки він відносно добре розчинний у титані та поліпшує його характеристики міцності і жароміцні властивості;
- стабілізатори β -фази, а саме V, Mo, Cr, Fe, W, Nb, Mn, Ni, водень і кремній, які знижують температуру поліморфного перетворення;
- до третьої групи легуючих елементів відносяться Sn, Zr, Hf, Ge, B, які слабо впливають на температуру фазового перетворення, але суттєво збільшують механічні властивості титанових сплавів. [2,3].

Найбільшу увагу дослідженню процесу легування титану приділяли вчені: С. Г. Глазунов, С. О. Фірстов, Г. В. Курдюмов, Д. Г. Саввакін, В. І. Трифілов, В. І. Мазур.

Підвищення фізико-механічних властивостей шляхом легування не дає змогу виготовляти сплави титану без термообробки. У процесі зварювання відбувається перерозподіл хімічних елементів у зоні термічного впливу, що зумовлює локальні зміни механічних властивостей. Для виготовлення титанових деталей складної форми, як правило, застосовується зварювання. Під час зварювання титану легованого добавками інших елементів, α чи β стабілізаторами, змінюється концентрація легуючих добавок як у зоні закристилізованого із розплаву шва, так і в зоні термічного впливу [4].

Тому актуальним є напрям зміцнення шляхом армування титану волокнами із тугоплавких сполук, а саме силіцидами, карбідами, карбосиліцидами, борідами, тощо.

Виходячи з будови діаграм стану, можна передбачити що армовані тугоплавкими силіцидами, карбідами, борідами титанові сплави не втрачатимуть хімічну однорідність під час зварювання, але такі роботи практично відсутні. Враховуючи найменшу розчинність бору в титані, найбільш доцільним є зміцнення титану волокнами із бориду титану. Проте вплив кінетики процесу кристалізації на кількість і розміри волокон та на фізико-механічні властивості титанового композиту на сьогодні вивчені недостатньо.

Тому метою роботи є встановлення впливу кінетичних параметрів процесу спрямованої кристалізації із розплаву на формування мікроструктури та властивостей композиційних матеріалів Ti-TiB.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані наступні завдання:

- встановити вплив температурних умов на однорідність мікроструктури сплаву Ti-TiB під час спрямованої кристалізації в умовах електронно-променевого нагрівання;

- дослідити вплив швидкості спрямованої кристалізації на мікроструктуру та властивості евтектичного сплаву Ti-TiB в умовах зонної плавки;

- з'ясувати вплив структурно геометричних характеристик фазових складових на фізичні властивості спрямовано закристалізованого із розплаву евтектичного складу Ti-TiB;

- дослідження впливу термодформаційної обробки на мікроструктуру та механічні характеристики армованого композиту Ti-TiB.

Об'єкт дослідження. Формування структури та властивостей композиційного сплаву Ti-TiB.

Предмет дослідження. Вплив кінетичних параметрів процесу спрямованої кристалізації під час електронно-променевого переплавлення та безтигельної

зонної плавки на структурно-геометричні характеристики та фізико-механічних властивостей сплаву Ti-TiB.

Методи дослідження. Під час виконання поставлених завдань використовувалися наступні методи дослідження: скануюча електронна мікроскопія, рентгенофазовий та рентгеноспектральний аналіз, методи визначення мікротвердості, міцності (на розтяг), кількісний аналіз мікроструктури. Перераховані методики є взаємодоповнюючими, взаємопов'язаними та дають змогу провести комплексну характеристику отриманих матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася відповідно до відомчої та конкурсної тематики НАН України, а саме:

1. «Розробка технології виготовлення композиційної керамічної, металокерамічної та металополімерокерамічної броні із надміцних та надтвердих армованих керамічних матеріалів» (державний реєстраційний номер 0115U002328);

2. ДЗ/64–2018 «Розроблення технології виготовлення порошків з титану та сплавів для 3D друку». Керівник: к.т.н., доц. Богомол Ю. І. (12.2018–12.2019).

Наукова новизна отриманих результатів:

Встановлено, що під час спрямованої кристалізації евтектичного сплаву титан - борид титану формується композит, що представляє собою матрицю із технічно чистого титану та витягнутих в напрямку руху фронту кристалізації стрижневих включень із бориду титану. В процесі спрямованої кристалізації зливку діаметром 100мм, внаслідок підігрівання поверхні розплаву, неоднорідне температурне поле в розплаві та на фронті кристалізації зливку спричиняє процеси коалесценції включень боридної фази і призводить до збільшення їх поперечних розмірів та зменшення кількості в 3-5 разів в центральній частині зливку в порівнянні з периферійною.

Вперше в результаті дослідження кінетики процесу спрямованої кристалізації розплаву евтектичного сплаву системи Ti- TiB в умовах безтигельної зонної плавки пресовок із суміші порошків 94,7 мас.% Ti і 5,3 мас.% TiB₂ встановлено вплив швидкості кристалізації на розмір, морфологію та кількість включень із надтвердого бориду титану. Доведено, що збільшення температурного градієнту в кристалі та на фронті кристалізації в два рази призводить до зменшення діаметру та збільшення кількості включень із бориду титану на порядок.

Мікроструктурним та рентгеноструктурним аналізом уперше встановлено, що під час прокатування композиту Ti-TiB довга вісь стрижневого включення із TiB орієнтується вздовж прокатування і формується металокерамічний матеріал армований переважно в одному напрямку. Стрижневі включення розміром менше 1мкм зберігають суцільність незалежно від ступеня деформації, тоді як більші за розміром – руйнуються.

На основі даних фізичного експерименту встановлено вплив розмірів та кількості включень із дибориду титану на величину зміцнення композиту.

Доведено, що армування волокнами із бориду титану дозволяє підвищити в два і більше разів міцність титану марки VT1-0, величина якої після прокатування має найвище значення 900 МПа і лише на 100 МПа зростає по мірі збільшення кількості волокон. Встановлено вплив термообробки на властивості металокерамічного композиту Ti-TiB. Показано, що зі збільшенням швидкості охолодження зменшується величина пластичної деформації композиційного матеріалу. Найбільші значення пластичності 13 % досягаються при охолодження в маслі з наступним відпалом при температурі 550°C.

Встановлено що, причиною більших на порядок за розмірами, більшою розорієнтацією та меншою кількістю волокон, в порівнянні з керамічним композитами, є природа матричної фази і, перш за все в 4 рази менша теплопровідність матричної фази із титану, що не дає змогу реалізувати спрямовану кристалізацію розплаву із евтектичного сплаву Ti-TiB навіть у

випадку найвищих швидкостей охолодження 10^5 – 10^6 град./с. Саме тому волокнисту мікроструктуру металокерамічних композитів системи Ti-TiB з розмірами меншими за 1 мкм в діаметрі можна формувати переважно під час масової кристалізації малих об'ємів розплаву, реалізуючи максимально можливі швидкості охолодження.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено нові способи керування структурою та фізико-механічними властивостями спрямовано армованого матеріалу Ti-TiB із заздалегідь заданими фізико-механічними властивостями та геометричними розмірами, структурною досконалістю та промислово-прийнятні технології виготовлення:

- конструкційних елементів двигунів космічних літальних апаратів;
- ножів для різання паперу і гофрокартону (ТОВ «Понінківська КПФ») з металокерамічного композиту на основі титану;
- металокерамічні матеріали, одержані в результаті виконання роботи, можуть широко використовуватися як конструкційні, триботехнічні, інструментальні та матеріали спеціального призначення, що здатні працювати без помітної деградації структури та властивостей аж до 1500 °С.

Особистий внесок здобувача. Автор брав участь у всіх етапах дослідження: формулюванні мети та завдання досліджень, плануванні та проведенні експериментів, аналізі та узагальненні отриманих результатів. Автор брав активну участь у написанні статей та описів патентів на основі отриманих результатів разом із співавторами.

Постановка задачі дослідження, обговорення отриманих результатів проведені з науковим керівником членом-кореспондентом НАН України, доктором технічних наук, професором Лободою П. І.

Безпосередньо автор виготовив усі досліджувані зразки, провів механічні випробування (дослідження мікротвердості зразків та модуля пружності зразків), мікроструктурний та рентгенофазовий аналіз.

Апробація результатів дисертації. За результатами дослідження опубліковано п'ять наукових праць, у тому числі чотири статті в наукових фахових виданнях (з них одна стаття у виданнях іноземних держав, три у виданнях України, що включені до міжнародних наукометричних баз), підготовлена одна заява на видачу патенту України на винахід.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, семи розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Викладена на 166 сторінках машинописного тексту, містить 17 таблиць, 88 рисунків,

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

БЗП – Безтигельна зонна плавка;

ІВП – Індукційна вакуумна плавка;

ДВП – Дугова вакуумна плавка;

ПДП – Плазмово-дугова плавка;

ЕПП – Електронно-променева плавка;

СЗЕС – Спрямовано закристалізовані евтектичні сплави.

РОЗДІЛ 1

СТАН ПРОБЛЕМИ ВИРОБНИЦТВА І ЗАСТОСУВАННЯ ТИТАНУ ТА ЙОГО СПЛАВІВ

1.1 Виробництво титану та його сплавів з високими фізико-механічними властивостями

Титан – метал четвертої групи в періодичній системі хімічних елементів. Він міститься в головному періоді під номером 22, атомна маса якого складає 47,9. За щільністю титан може відноситися до легких металів, його щільність при 20°C складає всього 4,517 т/м³, а при температурі 100°C – 4,506 т/м³, при температурі плавлення – 4,1 т/м³.

У таблиці 1.1. наведені фізичні властивості титану. Титан володіє високою температурою плавлення – (1668°C) та кипіння – (3620°C). Прихована теплота плавлення, а також випаровування титану приблизно вдвічі більше, ніж у заліза [5], через це розплавлення титану потребує більших затрат енергії та застосування потужних джерел енергії (електрична дуга, плазма, електронний промінь).

Теплоємність титану зростає з підвищенням температури, за 870–890 °C має місце стрибкоподібне її змінення, пов'язане з алотропічним перетворенням. Теплоємність β-модифікації майже не залежить від температури.

Низьке значення коефіцієнту теплопровідності титану (в 4 рази менше, ніж у заліза, та в 13 разів менше, ніж в алюмінію) сприяє цілком концентрованому нагріву при значному градуєнті температур.

Теплопровідність титану падає з ростом температури приблизно до 500 °C. Низьке значення тепло - та температуропровідності титану та його сплавів означає специфічні особливості термічної обробки зливків і заготовок із них, оскільки при їх нагріванні по перетину можуть виникати локальні напруження, що призводять у несприятливих умовах до утворення тріщин в металі.

Таблиця 1.1. Основні фізичні властивості титану [5]

Атомна маса	47,9
Атомний радіус (по рентгеноструктурним вимірам), нм	0,145
Атомний об'єм (по рентгеноструктурним вимірам), нм	$10,8 \cdot 10^{-3}$
Валентні електрони:	
4s; 3d	2;2
Температура фазового перетворення α -титану \rightarrow β -титан, °С	882,5
Теплота фазового перетворення α -титану \rightarrow β -титан, кДж/моль	3,47
Температура плавлення, °С	1668 ± 5
Теплота плавлення, кДж/моль	18,8
Температура кипіння, °С	3260
Теплота випаровування, кДж/моль	422,6
Питома ентропія (при 289К), Дж/(моль*К)	30,5
Теплопровідність (при 293–298К), Вт/(м*К)	18,85
Питома теплоємність (при 288К), кДж/(кг*К)	0,54
Коефіцієнт лінійного термічного розширення, 1/К	$7,35 \cdot 10^{-6}$
Питомий електроопір, Ом*м	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Температура переходу до надпровідності, К	$< 0,5$
Магнітна сприйнятливність (вище 200К)	Парамагнітний
Модуль нормальної упругості E, Гпа	112
Модуль сдвигу, Гпа	41
Твердість, НВ	130–150

1.2 Стан проблеми Ti - TiB, властивості фаз, діаграма стану та особливості процесу сплаву та структуроутворення

Титан поліморфний метал і може бути у вигляді двох алотропічних модифікаціях: низькотемпературній – α , (стійкої до 882,5 °С), яка має

гексагональну щільно упаковану решітку, вище температури 882,5 °C до точки плавлення стабільна високотемпературна β -модифікація титану з об'ємцентрованою кубічною решіткою. Незважаючи на те, що координаційне число α -фази вище, ніж у β -фази, при фазовому переході $\alpha \rightarrow \beta$ об'єм титану зменшується. Теплота перетворення дуже велика та складає 4400 Дж/моль, що в п'ять разів більше за температуру поліморфного перетворення в залізі [5].

У чистому титані, при нормальній температурі не вдається зберегти β -фазу навіть при швидкому охолодженні металу, нагрітого вище точки $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення. При охолодженні з будь-якою швидкістю має місце перетворення β -фази в α -фазу, що носить бездифузійний, мартенситний характер. Проте в залежності від швидкості охолодження утворюються різноманітні кінцеві мікраструктури чистого титану: від звичайної поліедричної рівноважної структури α -фази характерної взагалі для чистих металів при повільному охолодженні, до мартенситоподібної у вигляді зазублених платівок – при швидкому охолодженні. Така голчаста структура перетвореної β -фази зветься α' -фазою [6].

Титан входить у групу перехідних елементів, має атомний радіус середнього розміру, близький до атомного радіусу Zr, Hf, V та Nb, що зумовлює близькість кристалохімічних властивостей цих металів, що виражається, зокрема, в їхній здатності легко утворювати тверді розчини. У ряді електричного напруження титан займає проміжне положення між електропозитивними та електровід'ємними елементами.

Чистий титан має гарну пластичність. Це пояснюється тим, що на відміну від класичних гексагональних металів, наприклад, магнію, що мають в основному одну площину ковзання, у β -титані ковзання відбувається переважно по чотирьох площинах (призматичних і пірамідальних), що лежать у площині базису.

Особливо значний вплив на механічні властивості технічного титану має розмір зерна, причому цей вплив знаходиться в прямій залежності від вмісту в титані домішок упровадження. Для титану міцність, продовжне та поперечне звуження мало залежить від розміру зерна й тільки ударна в'язкість сильно

зменшується, якщо діаметр зерна перевищує 0,15 мм [7]. Зазначена обставина особливо важлива через те, що титан має схильність до росту зерна, причому спроможність до росту для α - і β -модифікацій різноманітна. α -фаза відрізняється дрібнозернистою структурою, не схильною до росту при нагріванні і не чутливою до швидкості охолодження. Критичний ступінь деформації, при якому утворюється максимальний розмір зерна α -фази при рекристалізації, складає приблизно 7 %.

При нагріванні титану в області β -фази спостерігається інтенсивний ріст зерна. β -фаза характеризується також високою чутливістю до швидкості охолодження. Починаючи приблизно з 1000 °С швидкість росту зерна різко зростає; при 1400 °С вона стає настільки великою, що зерно виростає до розміру 0,2–0,3 мм лише за декілька секунд [7].

Розмір зерна істотно впливає на водневу тендітність титану і його сплавів. Для дрібнозернистого титану (після відпалу при 700 °С, 6 ч) ударна в'язкість залишається практично незмінною у випадку вмісту водню 0,01 %. Для цього ж у технічного титану з великим зерном (після відпалу при 1000 °С, 10 ч) при вмісті водню 0,01 % ударна в'язкість різко знижується [6].

При температурі близькій до абсолютного нуля титан переходить у стан надпровідності. При температурі близькій до абсолютного нуля титан парамагнітний. При кімнатній температурі він має слабо виражену магнітну сприйнятливність.

У зв'язку з характером впливу на титан різноманітних легуючих елементів промислові сплави за типом структури підрозділяються на такі групи; α -сплави, псевдо- α -сплави (сплави на основі α -фази з невеликою кількістю β -фази в рівноважному стані 2–7 %), ($\alpha+\beta$)-сплави, псевдо- β -сплави (сплави на основі β -структури з невеликою кількістю α -фази) і β -сплави (табл. 1.2).

Сплави α -титану одержали найбільше поширення, тому що вони технологічні і мають задовільну пластичність при опрацюванні тиском. Із цих сплавів виготовляють листи, смуги, плити, поковки, штамповані заготівлі, пресовані профілі, сурми, дріт.

До α -сплавів відносяться сплави з переважанням α -твердого розчину титану (більше за 95%). До цієї групи відносяться, зокрема, титан технічної чистоти ВТ1-00, ВТ1-0.

Основою для створення промислових α -сплавів є система Ti-Al. Алюміній є рідкісним винятком, він присутній практично у всіх сплавах титану. Його введення в кількості до 13 % дає змогу отримувати сплави з доброю жароміцністю.

α -сплави володіють високим опором руйнуванню при підвищених (350 °C–500 °C) і криогенних температурах.

Вони не зміцнюються термічною обробкою і застосовуються у випаленому стані. Вони добре зварюються [8], мають високу корозійну стійкість в атмосферних умовах і в багатьох агресивних середовищах. Найменшу міцність має нелегований технічний (ВТ1-00) титан. Проте він має найвищу пластичність і корозійну стійкість. Технічний титан застосовують у конструкціях, що працюють довгостроково за температур до 220–250 °C. Типічні однофазні сплави зі структурою α -фази (ВТ5, ВТ5-1) мають невисоку технологічну пластичність, але відрізняються гарною жароміцністю та використовуються в конструкціях, що працюють довгостроково за 400°C. У (табл. 1.2) приведені склади найбільш поширених титанових сплавів [5,6,7].

Таблиця 1.2. Хімічний склад і механічні властивості вітчизняних промислових титанових сплавів

Тип сплаву	Марка сплаву	Вміст легуючих елементів, %	σ_{ϵ} , МПа	δ , %
1	2	3	4	5
α -сплави	ВТ 1-00	—	300–450	30
	ВТ 1-0	—	400–450	30
	ВТ-7М	2,25 Al; 2,5 Zr	700	18
	ВТ 5	5 Al	750–900	10
	ВТ 5-1	5 Al; 2,5 Sn	750–900	12
	4200	0,2 Pd	400–450	35

1	2	3	4	5
Псевдо- α -сплави	OT4-0	0,8 Al; 0,8 Mn	500–650	20
	OT4-1	1,5 Al; 1 Mn	600–750	15
	OT4	3,5 Al; 1,5 Mn	700–900	11
	OT4-2	6 Al; 1,5 Mn	700–1050	8
	BT4	5 Al; 1,5 Mn	1000–1200	10
	ПТЗВ	4 Al; 2 V	630–880	10
	AT2	2,5 Zr; 1 Mo	850–1000	12
	AT3	3 Al; 1,5 (Fe; Cr; Si)	600–750	20
	AT4	4 Al; 1,5 (Fe; Cr; Si; B)	750–900	12
	AT6	6 Al; 1,5 (Fe; Cr; Si)	850–1050	10
	TC5	5 Al; 2 Zr; 3 Sn; 2 V	950–1100	8
	BT20	6 Al; 2 Zr; 1 V	950–1150	8
$(\alpha+\beta)$ -сплави	BT3-1	6 Al; 2,5 Mo; 2 Cr; 0,3 Si; 0,5 Fe	>1200*	6
	BT6C	6 Al; 4 V	850–1000	12
	BT6	6 Al; 4,5 V	>1100*	7
	BT8	6,5 Al; 3,3 Mo; 0,35 Si	1050–1250	11
	BT14	4,5 Al; 3 Mo; 1 V	>1200*	6
	BT16	2,5 Al; 5 Mo; 5 V	1100–1250*	12
	BT18	6 Al; 1 Mo; 11Zr; 1Nb	1050–1250*	9
	BT22	5 Al; 5 Mo; 5 V; 1 Fe; 1Cr	1400–1550*	5
	BT2	4,5 Al; 2 Mo; 4,5 V; 0,6 Fe; 1Cr	>1400*	5
Псевдо- β -сплави	BT30	11 Mo; 6 Sn; 4 Zr	1200*	5
	BT15	3 Al; 7 Mo; 11 Cr	1350–1500*	4
	BT32	2,5 Al; 8,5 Mo; 8,5 V; 1,2 Fe; 1,1Cr	1200*	6
	TC6	3 Al; 5 Mo; 6 V; 11 Cr	1450–1500*	4
β -сплав	4201	33 Mo	800–850	10

*Після, що уточнює ТО – загартування і старіння.

Псевдо- α -сплави, що містять крім α -стабілізаторів невеличку кількість елементів, що стабілізують β -фазу, добре штамнуються, гнуться, опрацьовуються різанням, задовільно зварюються. З цієї групи сплавів широко використовуються в промисловості сплави загального призначення марок OT4-0, OT4-1, OT4. Вміст марганцю в них приблизно однаковий, а алюмінію – різноманітний, завдяки чому рівень міцності змінюється в широких межах і значно зростає жароміцність. Ці сплави призначаються для виробів, що працюють довгостроково за 350–500 °С і короткочасно – за 700–800 °С. Слід зазначити, що найбільш міцний і жароміцний сплав OT4-2 найменш пластичний. Аналогічний вплив алюмінію на міцність і жароміцність спостерігається в сплавах марок AT3, AT4 і AT6. Підвищують жароміцність титанових сплавів уведенням, поряд з алюмінієм, нейтральних зміцнювачів – олова і цирконію (сплави VT20, TC5 і VT5-1).

Псевдо- α -сплави відносяться до сплавів середньої міцності. Вони термічно стабільні і слабо сприймають термічне опрацювання, що зміцнює. На цю групу сплавів припадає переважний обсяг виробництва напівфабрикатів, що застосовуються в машинобудуванні.

Двохфазні ($\alpha+\beta$)-сплави марок VT3-1, VT14, VT16, VT22 і VT23 після відпалу мають задовільні технологічні властивості. Тому у відпаленому стані з них звичайно виготовляють конструкції, що потім можна піддавати зміцнюючому термічному опрацюванню – загартуванню і старінню. Двохфазні сплави, що термозміцнюються, застосовують для виготовлення навантажених конструкцій, що працюють при температурах до 400 °С. У загальному випадку ($\alpha+\beta$)-сплави проявляють добру технологічність. Сплави VT15 і TC6 ще більш легovanі й у рівноважному стані відносяться до β -сплавів. Після загартування з β -області вони майже цілком зберігають β -структуру і мають чудову пластичність. Між іншим β -сплави мають в'язко-крихкий перехід та по стану непридатні при низьких температурах. Проте переваги цих сплавів як конструкційного матеріалу виявляються після загартування і старіння.

Крім розглянутих вище, значний інтерес мають титанові сплави зі спеціальними властивостями: для роботи при криогенних температурах, в

особливо агресивних середовищах і т.д. Сьогодні для виготовлення деталей і конструкцій, що працюють при криогенних температурах, рекомендуються титанові сплави марок ВТ1-0, АТ2, ОТ4, ВТ5-1, ВТ6С та ВТ14. Перші чотири марки можуть використовуватися при температурах до 253 °С, а дві останні при температурах не нижче 193 °С.

Слід зазначити, що висока пластичність і надійність роботи титанових сплавів при низьких температурах можуть гарантоватися тільки за умови вмісту домішок, що не перевищують, %: 0,10 O₂, 0,03N₂, 0,04 С та 0,008 Н₂ [7].

Хоча титан є корозійностійким металом, проте в деяких середовищах, наприклад, у безкисневих кислотах, його стійкість недостатня. Її можна підвищити шляхом легування великою кількістю молібдену (біля 30 %), а також невеличкими добавками палладія або платини. Такі сплави починають застосовувати в спеціальних галузях хімічної промисловості як у нашій країні, так і за кордоном.

Сплав 4201 має стабільну β-структуру і рекомендується для апаратури, що піддається при підвищених температурах впливу агресивних середовищ, що містять сірчану, соляну, мурашину кислоти. Сплави 4200 і 4201 мають гарну технологічну пластичність і зварюються усіма видами зварювання [8].

У (табл. 1.3.) наведені узагальнені властивості титанових сплавів різних типів [6].

Таблиця 1.3. Узагальнені властивості титанових сплавів різних типів

Властивості	Титан Технічної чистоти	α-сплави	(α+β)-сплави	β-сплави
1	2	3	4	5
σ _в при 20°С (м'який відпал), МПа	300–500	700–850	850–1050	900–1000

1	2	3	4	5
Гаряча міцність	Низька (до 300 °С)	Добре (до 600 °С)	Добре (до 500°С)	Добре (до 500 °С)
Опір повзучості	Низька (до 250 °С)	Добре (до 450 °С)	Добре (до 450 °С)	Добре (до 480 °С)
Температурна стабільність	Добре	Добре (до 500–600 °С)	Добре (до 300–500 °С)	Добре (до 300 °С)
Здібність до старіння	Немає	Немає в більшості випадків	Є	Є в більшості випадків
Деформуємість при 20°С	Добре до помірної, за 300 °С	Важка, за 500–700 °С добре	Важка, за 500–6500 °С добре	Помірна, за 500 °С добре
Зварюваність	Добре	Добре	Від доброї до поганої	Добре
Максимальна температура застосування при тимчасовому навантаженні	До 300 °С	До 450–600 °С	До 300–450 °С	До 300 °С

Псевдо- β -сплави мають найвищу питому міцність серед титанових сплавів. Вони володіють низькою змінністю до водневої крихкості. Опір міцності і термічна стабільність сплавів цього типу нижче, ніж у сплавів на основі α -твердого розчину.

При звичайній температурі титан стійкий на повітрі. Починаючи з 50–70 °С титан активно поглинає водень, понад 400–500 °С – кисень, з 600–700 °С – азот, CO і CO₂.

Найважливішою особливістю титану, як металу, є його унікальні фізико-хімічні властивості: низька щільність, висока міцність, твердість та ін. Головне ж що ці властивості при високих температурах істотно не міняються.

Які ж ці властивості, що дозволяють широко використовувати титан як конструкційний матеріал? Насамперед міцність металу, тобто його здатність зберігати стійкість до руйнування, а також до незворотної зміни форми (пластичної деформації). Титан має значну твердість: він у 12 разів твердіший за алюміній, у 4 рази – за залізом і мідь. Ще одна важлива характеристика металу – границя текучості. Чим вона вище, тим ліпше деталі з цього металу витримують експлуатаційні навантаження. Границя текучості в титану майже у 18 разів вище, ніж в алюмінію. Питома міцність сплавів титану може бути підвищена в 1,5–2 рази. Його високі механічні властивості добре зберігаються при високих температурах до кількох сотень градусів.

1.2.1 Система Ti-V

Для того щоб розширити область застосування титанових сплавів намагаються підвищити їх фізико-механічні властивості, для чого останніми роками застосовують легування титану на основі титанових сплавів. Як видно з таблиці 1.4, диборид титану, як зміцнююча фаза, є найбільш підходящим, оскільки має високий модуль Юнга, що важливо для титанових сплавів, що мають відносно низький модуль пружності, висока міцність та близький до титану коефіцієнт термічного розширення [47–49].

Згідно з діаграмою стану системи Ti-V (рис.1.1) є три боридні фази, з яких TiB і Ti₃B₄ плавляться інконгурентно при 2117 і 2142 °С, а TiB₂ – конгурентно при 3203 °С [4].

Таблиця 1.4. Механічні властивості чистого титану в порівнянні із властивостями зміцнюючих фаз

Властивості	Ti	TiC	TiN	TiB ₂	SiC	Si ₃ N ₄	B ₄ C	Al ₂ O ₃
Щільність, г\см ³	4,57	4,92	5,43	4,52	3,21	3,29	2,52	4,1
Модуль Юнга, ГПа	110	460	390	529	420	320	449	350
Межа міцності, ГПа	0,22	3,55	–	–	3,45	<1	–	–
Коефіцієнт термічного розширення при 20 °C (×10 ⁻⁶) K ⁻¹	8,8	7,4	9,35	6,4	4,3	3,2	4,5	8,1

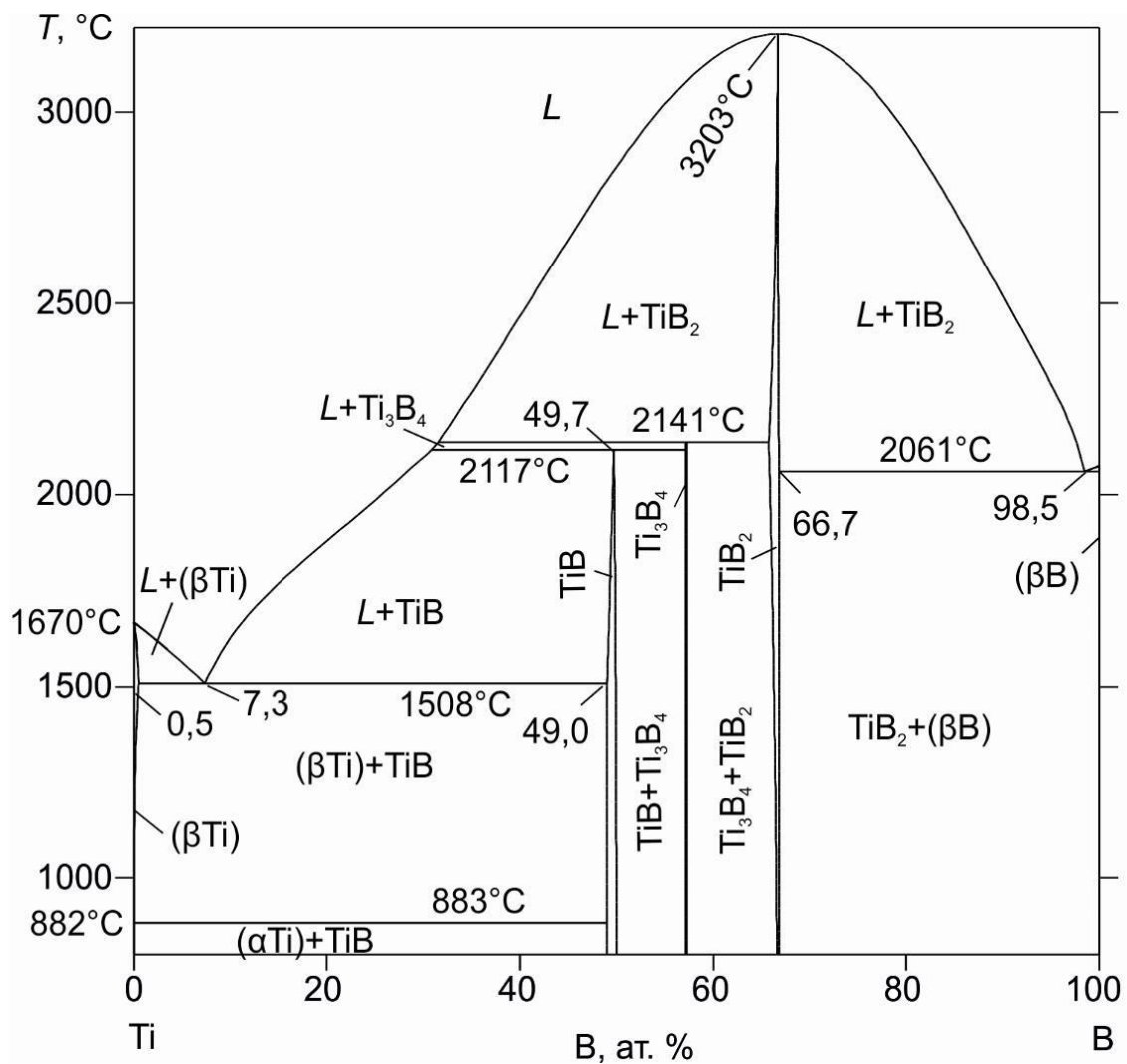


Рисунок 1.1 – Діаграма стану системи Ti-B [4]

Кристалографічні дані для фази TiB₂ наведені в (табл. 1.5) [13].

Таблиця 1.5. Кристалографічні дані для фази TiB_2

Температурний інтервал стабільності, °C	Символ Пірстона (просторова група), Прототип	Періоди кристалічної решітки (нм)
<3203	<i>hP3</i> <i>R6/mmm</i> AlB_2	$a = 302,8 - 304,0$ $c = 322,8 - 323,4$

У системі Ti-B фаза на основі титану знаходиться в рівновазі лише із боридом еквіатомного складу TiB , структура якого залишається незмінною до його інконгруентного плавлення при 2117 °C. Евтектика між (βTi) та TiB утворюється при 1508 °C і вмісті бору 7,3 ат. % [4]. Розчинність бору в титані за оцінкою [11] не перевищує 1 ат. % в β -титані і 0,2 ат. % в α (за оцінкою [4] 0,5 і 0,04 ат. % B, відповідно). На думку авторів [12], які знайшли методом трансмісійної електронної мікроскопії дисперсні частинки TiB , утворені в твердому стані.

Диборид титану TiB_2 у порівнянні з іншими диборидами перехідних металів IV–VI груп володіє найбільш жорсткою решіткою [14, 15], про що свідчить його висока твердість та температура плавлення. Крім цього, присутні дибориду титану низька питома вага та висока хімічна стабільність робить його одним із найбільш перспективних матеріалів при створюванні деталей із високою зносо- та термостійкістю [16].

Диборид титану стійкий при нагріванні на повітрі: до 800 °C TiB_2 не окислюється, при 900 °C спостерігається незначне окислення з утворенням скловидної плівки, утворюючою дифузійний бар'єр для компонентів реакції окислення [17].

Однак сильні ковалентні зв'язки, властиві фазі TiB_2 [14], призводять до низької пластичності та низької пружності на згин і розрив. Тому наразі йдуть пошуки шляхів для створення композиційних матеріалів на основі дибориду титану з більш пластичними матеріалами, виконуючи роль зв'язки.

У роботі [18] встановлено, що фаза TiB_2 є домінантною структурою в казібінарних системах TiB_2-CrB_2 і $TiB_2-W_2B_5$. При цьому міцність на згин таких матеріалів у декілька разів перевищує міцність, характерну для дибориду титану, і досягає 1000МПа при зберіганні високої твердості.

Відомо, щоб одержати волокна TiB можна додавати В, або TiB_2 , диборид титану вважається більш доцільним для процесу механічного легування, що обумовлено переважно низьким вмістом кисню [53].

Диборид титану TiB_2 використовується при виготовленні сопел установок для розпилення рідких металів, лодочек, тиглей для випаровування перегрітих металів у вакуумі, трубопроводів для транспорту розплавлених металів, захисних чохлів термопар та як матеріали для виготовлення керованих стержнів у термоядерних установках.

Розчинність бору в α - і β -титані дуже низька в широкому інтервалі температур і становить $<0,001$ ат. %. Завдяки такій низькій розчинності бор не сприяє крихкості титанових сплавів на відміну від інших домішок впровадження, таких, як кисень, водень або вуглець. Бор не має надмірного впливу на температуру поліморфного перетворення, що ймовірно, також пов'язано з його низькою розчинністю в титані [50].

1.2.2 Особливості процесу структуроутворення

Аналіз літератури показав, що існує дві групи легування бором, титано-матричний композит: Ex-situ та In-situ.

У нашому випадку використовується In-situ, цей процес складається з утворення армуючої фази, що утворюється в матриці титану під час синтезу.

На мал. 1.2 наведена схема будови боридів TiB і TiB_2 . Структуру боридів можна зображати як таку, що побудована з трикутних призм. По вершинах призми розташовуються атоми титану, всередині призми – атом бору. Диборид титану має ГПУ структуру $C32$ з параметрами: $a = 0.3$ нм, $c = 0.32$ нм. Призми, що утворюють безперервні шари, з'єднуються по площині основи призми (рис. 1,2, а)

[6]. Моно борид титану має орторомбічну структуру B27 з параметрами: $a = 0.61$ нм, $b = 0.3$ нм, $c = 0.45$ нм. Призми з'єднані одна з одною тільки по ребрах основи і утворюють стовпчики (рис 1.2, б) [51].

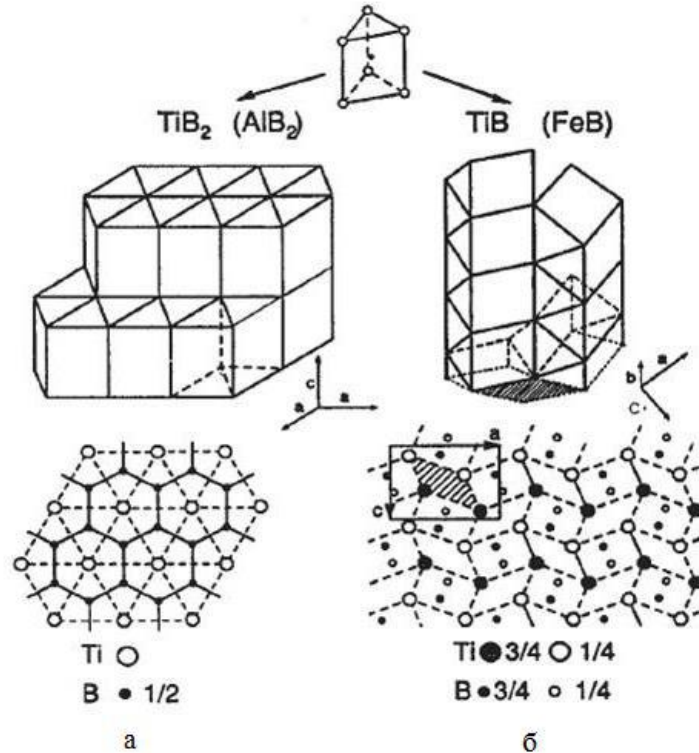


Рисунок 1.2 – Схема будови кристалічної ґратки: а – TiB_2 , б – TiB [51]

Із літературних джерел випливає, що залежно від вмісту бору в системі $Ti-B$ прийнято розрізняти дві групи матеріалів. Сплави $Ti-B$ доєвтектичного складу з вмістом бору $\sim 0,01-0,1$ мас.% прийнято називати – модифікованими бором титановими сплавами. Близькі до евтектичних і заєвтектичних склади, що містять $\sim 1-10$ мас. % бору, називають композиційними матеріалами на основі титанових сплавів, зміцнених короткими волокнами монобориду титану [52]. У композитах об'ємна частка боридів досягає десятків відсотків, і моноборид титану є зміцнюючим компонентом композиційного матеріалу. Таким чином, легування титанових сплавів бором від $\sim 0,01-0,1$ до ≈ 18 мас. % (≈ 50 ат. %) надає дві фізичні можливості – модифікування титанових сплавів бором і створення коротковолокнистий металоматричних композитів на основі $Ti-TiB$ [53].

1.3 Вплив легування та домішок на властивості сплавів системи Ti-TiB

Титан високого ступення чистоти, за способом отримання названий іодідним. Попри те, що іодідний титан досить пластичний ($\delta_m = 17\%$, $\psi_m = 91\%$) як конструкційний матеріал, через невелику міцність $\sigma_s = 250$ Мпа ефективно не застосовується.

Слід зазначити, що механічні властивості іодідного титану істотно залежать від кількості домішок, що містяться в ньому. Так, наприклад, іодідний титан с 0,01% O₂ и 0,05% N₂ має такі властивості:

$$\sigma_s = 294 \text{ Мн} / \text{м}^2; \sigma_{0,2} = 186,2 \text{ Мн} / \text{м}^2; \delta = 40\%; \psi = 60\% \quad (1.1)$$

Для порівняння технічний титан VT1 з 0,15% O₂ та 0,04%N₂ має такі властивості:

$$\sigma_s = 539 \text{ Мн} / \text{м}^2; \sigma_{0,2} = 441 \text{ Мн} / \text{м}^2; \delta = 20\%; \psi = 45\% \quad (1.2)$$

Титан має недоліки, що обмежують його використання в чистому вигляді. До вказаних вище недоліків належать: порівняно невелика міцність та досить швидке розміцнення металу з ростом температури, а також схильність металу до повзучості, понижена втомлена міцність та корозійна стійкість у деяких агресивних середовищах. Такі недоліки можна значною мірою усунути за рахунок легування титану, внаслідок чого його характеристики міцності можуть бути доведені до рівня легуваних сталей, та суттєво підвищиться корозійна стійкість. Механічні властивості титану залежать від присутніх у ньому домішок, які поділяють на дві групи: домішки впровадження – кисень, азот, вуглець, водень, і домішки заміщення – залізо і кремній.

За впливом на температуру алотропічного перетворення титану легуючі елементи можуть бути розподілені на три групи (рис.1.3) [6].

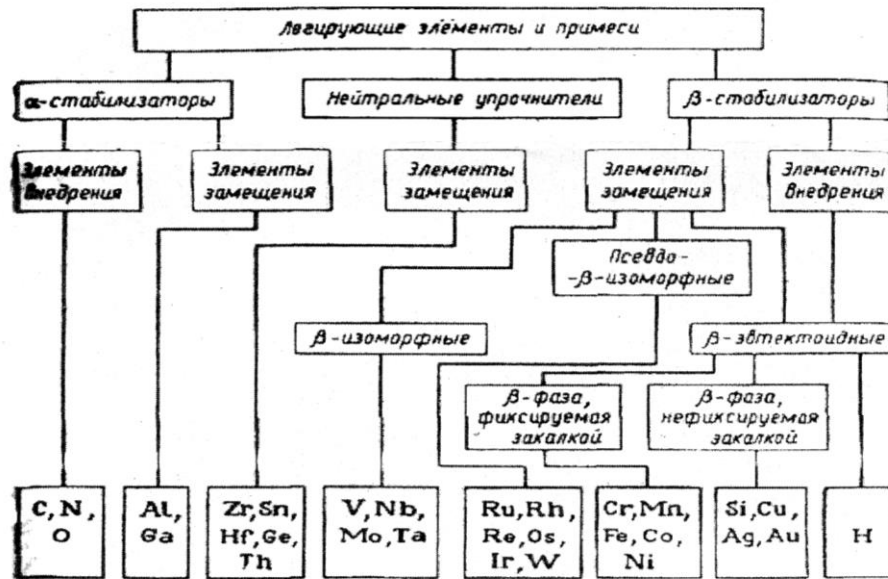


Рисунок 1.3 – Класифікація легуючих елементів та домішок у титані

Елементи, що використовуються для легування титану за характером впливу їх на фазовий склад сплавів поділяються на α-стабілізатори (Al, Ga, In, O, N, C) – прості (неперехідні) метал або елементи впровадження, β-стабілізатори (Mo, W, V, O, Nb, Ti, Cr, Fe, Si, Mn) – перехідні метали та нейтральні зміцнювані (Zr, Nb, Sn, Ge). Із використанням цих стабілізаторів можна отримувати три основних типи титанових сплавів – α, β та (α+β), кожен з яких має свої характерні властивості. Окрім основних типів титанових сплавів, є сплави типу α+x, x-фаза, що складається із з'єднань типу TiAl₃, TiFe, TiMn, TiCr, TiC [7].

Практичне значення має α-стабілізатор алюміній, що підвищує міцність, жароміцність, модуль пружності титанових сплавів. O, N спричиняють зниження пластичності. Mo, V, Mn, Cr, Fe – ці елементи знижують температуру поліморфного перетворення і розширюють існування β-фази. Їх називають β-стабілізаторами. Ці елементи підвищують міцність при звичайних і знижених температурах, жароміцність і термічну стабільність титанових сплавів, дещо знижуючи їхню пластичність. При легуванні титана Mn, Fe, Cr, Si, W, Ni, Cu в сплавах протікає евтектоїдне перетворення β→α. Утворення евтектоїда робить сплав крихким. Ізоморфні стабілізатори Mo, V, Ta, Nb необмежено розчиняються в β-титані.

Такі елементи, як Н, О, N і С для титана є шкідливими домішками, які утворюють із ним твердий розчин впровадження, крихкі гідриди, оксиди, нітриди, карбіди [7].

Відносно низький модуль пружності титану – один із недоліків цього металу, тож в окремих випадках для надання титановим конструкціям необхідної жорсткості доводиться робити їх більш важкими. Ще одним недоліком титану є низькі антифрикційні властивості та чуттєвість до різних видів надрізів та дефектів на поверхні.

Легований титан та його сплави з одним або більш α -стабілізаторами, такими, як Al, Ga та Sn, характеризуються задовільними величинами міцності та пластичності, високим опором повзучості та гарною властивістю до зварювання, в них відсутній в'язко-крихкий перехід.

Легування α -титану таким широко уживаним при виробництві титанових сплавів металом, як алюміній, у кількості до 3 % (ат.) практично не впливає на параметр кристалічної решітки c ; при більш високому вмісті алюмінію цей параметр зменшується. Параметр кристалічної решітки β -титану при 900 °С складає 0,330 нм. При легуванні β -титану марганцем, тобто елементом з меншим, ніж у титану атомним об'ємом, параметр кристалічної решітки зменшується.

Перехід із α - в β -модифікацію супроводжується падінням електроопору; з ростом температури він зростає, але не так швидко, ніж в α -титану. При підвищенні температури до 400 °С електроопір збільшується лінійно [6, 7, 24].

В α -сплавах титану великий питомий електроопір при легуванні (електричний опір на 1 % (ат.) розчиненої речовини) свідчить про швидке зміцнення твердої речовини та часто супроводжується високим коефіцієнтом деформаційного зміцнення. У багатьох сплавах титану з простими та перехідними металами спостерігаються від'ємні температурні коефіцієнти питомого електричного опору.

Для підвищення міцності і жаростійкості α -сплави можуть легуватися розчинними в α -фазі β -стабілізуючими V, Ta, Nb. Такі сплави називають псевдо- α -сплавами. Завдяки наявності β -фази (до 5 %) вони володіють хорошою

технологічною пластичністю при збереженні достоїнств α -сплавів. Недоліками цих сплавів є схильність до водневої крихкості через малу розчинність водню в α -фазі та його присутність в структурі у вигляді гідридної фази, що знижує пластичність і в'язкість. Тому вміст домішок, передусім газів, у титані і його сплавах суворо обмежують [25]. Вплив O_2 , N_2 , C, Si, H_2 на механічні властивості титану представлені на (рис. 1,4; 1,5; 1,6; 1,7) [7].

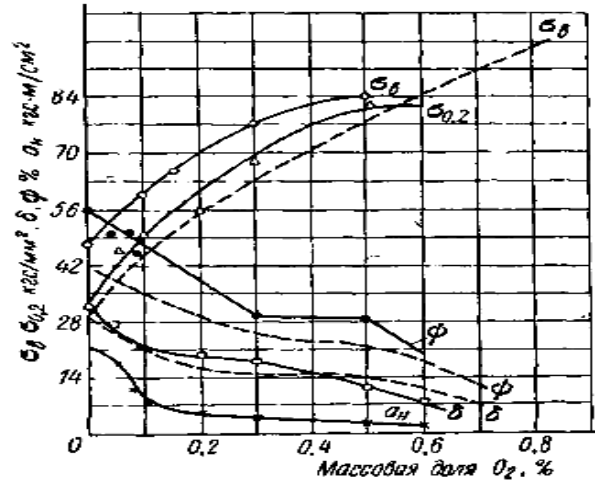


Рисунок 1.4 – Вплив кисню на механічні властивості титану

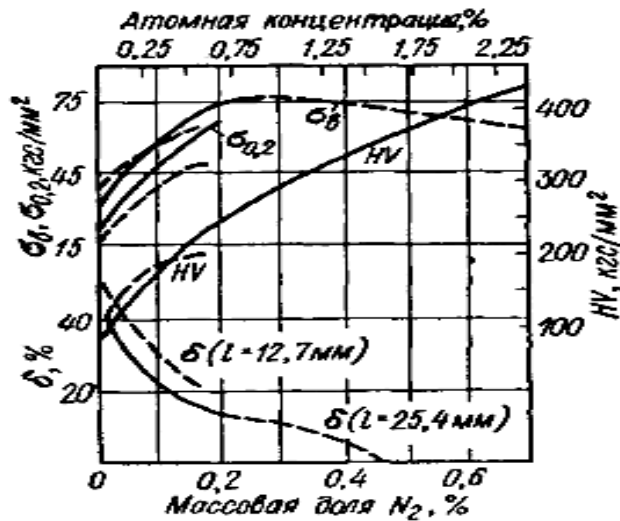


Рисунок 1.5 – Вплив азоту на механічні властивості титану

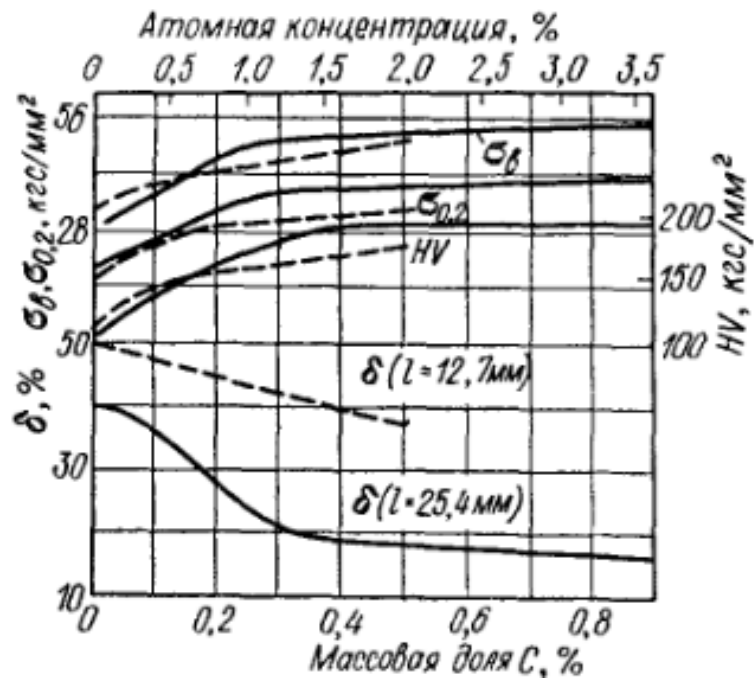


Рисунок 1.6 – Вплив вуглецю на механічні властивості титану

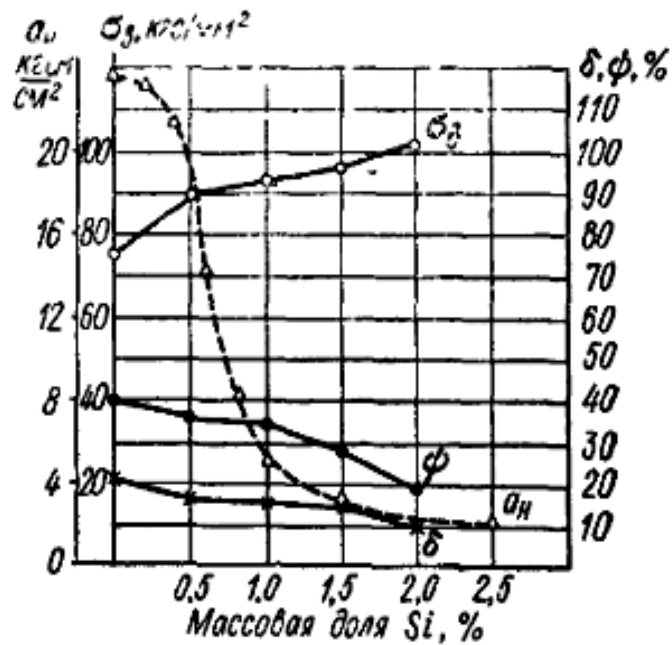


Рисунок 1.7 – Вплив кремнію на механічні властивості титану

Крім алюмінію, найбільш важливими легуючими елементами титанових сплавів є ванадій і молібден. Система Ti-Al-V встановлена в основу більшості низькоміцних титанових сплавів, а система Ti-Al-Mo – в основу жароміцних титанових сплавів.

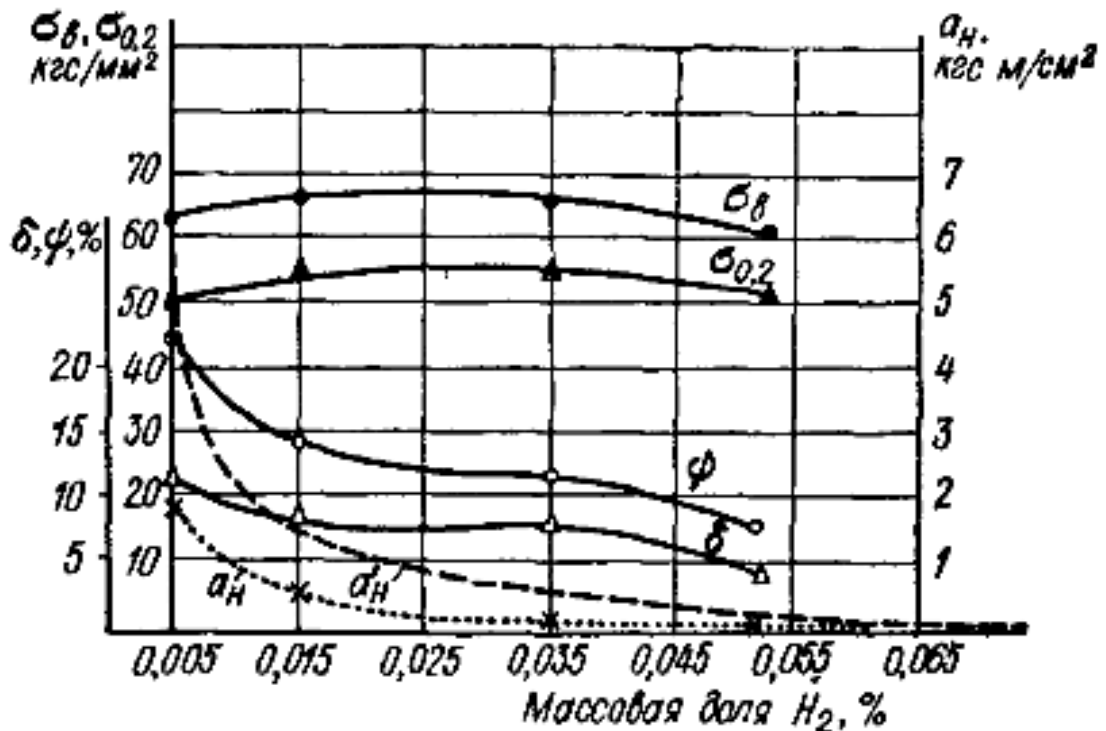


Рисунок 1.8 – Вплив водню на механічні властивості титану

Двофазні ($\alpha+\beta$)-сплави отримують шляхом легування титану елементами, утворюючими α - і β -тверді розчини з різним співвідношенням цих фаз.

($\alpha+\beta$)-сплави зміцнюються за допомогою термічної обробки – загартовування і старіння. У випаленому і загартованому стані вони мають добру пластичність, а для старіння – високу міцність і жароміцність [6].

За структурою після загартування двофазні сплави поділяють на два класи: мартенситний і перехідний [7]. Сплави мартенситного класу менш леговані і в рівноважному стані містять 5–8 % β -фази. До цього класу відносяться високоміцні сплави ВТ6, ВТ14, ВТ16 і жароміцні сплави ВТ8, ВТ9, ВТЗ-1.

Сплави перехідного класу в рівновісній структурі містять більше легуючих елементів і відповідно більше β -фази (25–50 %). Їхня структура чутлива до коливань хімічного складу і режимів термічної обробки. Наявність великої кількості β -фази забезпечує їм найвищу міцність серед ($\alpha+\beta$)-сплавів. Двофазні сплави добре обробляються різанням, володіють обмеженою зварюваністю, куються, штамнуються і прокочуються легше, ніж сплави β -структурою. Вони

менш схильні до водневої крихкості, ніж α -сплави, оскільки водень має велику розчинність в β -фазі.

Сумарна кількість легуючих елементів в псевдо- β -сплавах, як правило, перевищує 20 %. Найчастіше їх легують Mo, V, Cr, рідше за Fe, Zn, Sn. Алюміній присутній у невеликій кількості (~ 3 %). Після загартування ці сплави мають структуру переохолодженої метастабільної β' -фази, що забезпечує високу пластичність ($\delta = 12 \div 40$ %), ($\varphi = 30 \div 60$ %) при високій міцності ($\sigma_B = 650 - 1000$ МПа).

У промисловості України застосовують різноманітні марки сплавів на основі титану (табл. 1.2) котрі мають різні механічні властивості (рис. 1.9; рис. 1.10).

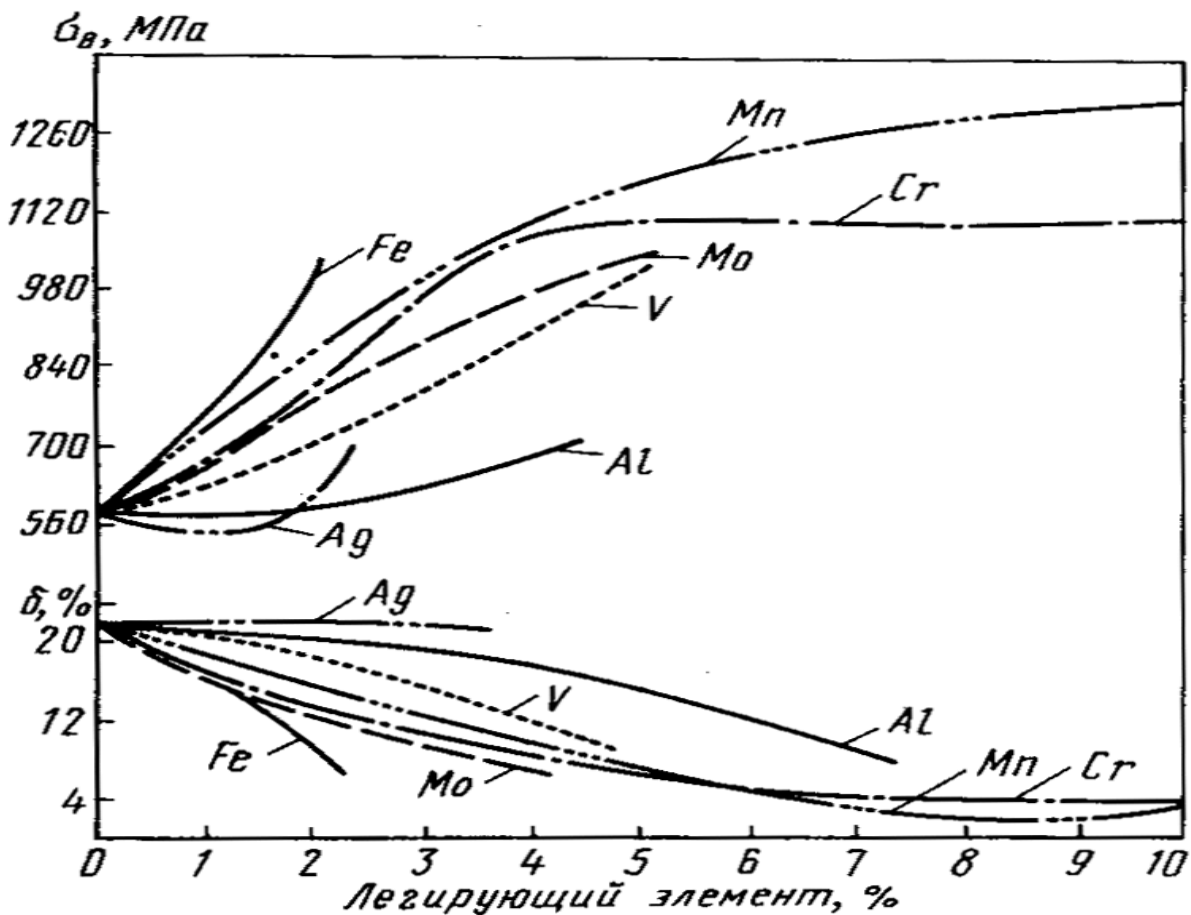


Рисунок 1.9. Вплив легуючих елементів на механічні властивості титану [7]

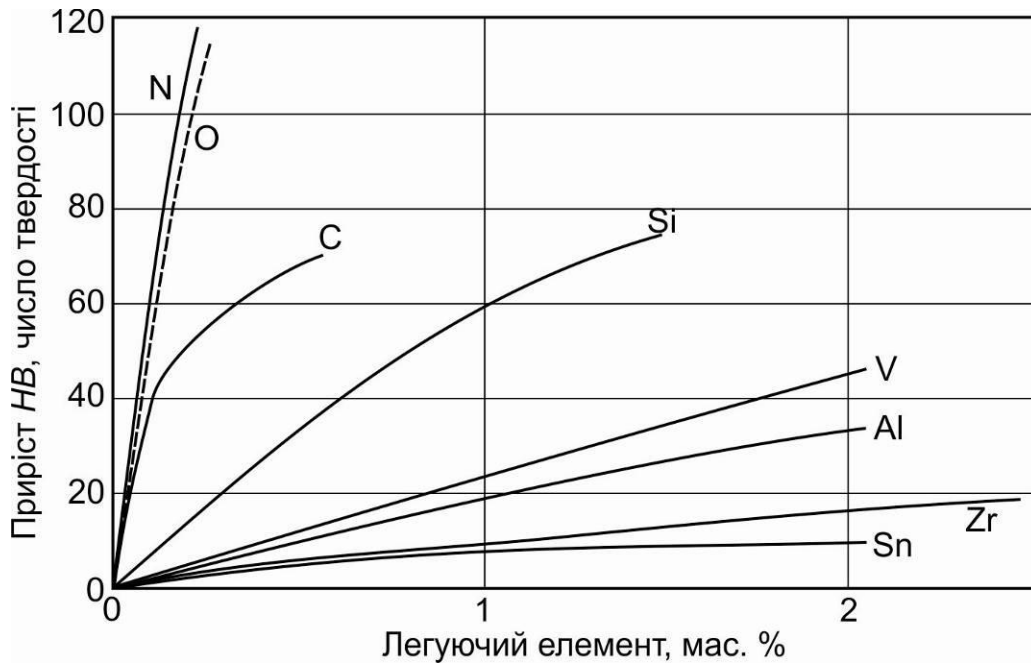


Рисунок 1.10 – Вплив легуючих елементів на твердість титану по Брінелю [26]

1.3.1 Бор та його властивості

Бор – хімічний елемент III групи періодичної системи Менделєєва. Атомний номер – 5, атомна вага 10,811. Природний бор складається з двох стабільних ізотопів: ^{10}B (19 %) і ^{11}B (81 %).

У природі бор у вільному стані не виявлений, а знаходиться у виді боросилікатів, боратів, бороалюмосилікатів, а також як ізоморфна домішка в інших мінералах. Сполуки бору знайдені в нафтових водах, морській воді, соляних озерах, гарячих джерелах, у вулканічних і осадових породах.

Відомо кілька кристалічних модифікацій бору. Для двох із них рентгеноструктурним аналізом [9] вдалося повністю визначити кристалічну структуру, яка в обох випадках виявилася складною. У цих структурах атоми бору мають тривимірний каркас подібно атомам вуглецю в алмазі, але набагато складніше. Цим пояснюється висока твердість бору і вона за значенням займає друге місце після алмаза. У таб. 1.4 наведенні деякі властивості бору.

Хімічно бор при звичайних умовах досить інертний (активно взаємодіє лише з фтором), причому кристалічний бор менш активний, ніж аморфний.

Таблиця 1.4. Фізичні та механічні властивості Бору [9]

Густина, г/м ³	2,340
Температура плавлення, °С	2075
Температура кипіння, °С	3865
Питома теплота плавлення, кДж/моль	23,6
Питома теплота випаровування, кДж/моль	504,5
Питома теплоємність, кДж/(г*°С)	1,293
Теплопровідність, Вт/(м*К)	27,4
Мікротвердість (по мінерологічній шкалі), Гн/м ²	34 (3400 кг/мм ²)

Кристалічний Бор – напівпровідник, при кімнатній температурі він погано проводить струм. При нагріванні до 800°С електрична провідність бора збільшується у 10 разів, при чому знак провідності змінюється (електронна – при низьких температурах, діркова – при високих [10]).

Хімічний Бор при звичайних умовах досить інертний. Зі збільшенням температури активність бору збільшується і він з'єднується з киснем, сіркою, галогенами. З воднем бор помітно не реагує, однак, активно взаємодіє з фтором, навіть при кімнатній температурі. При нагріванні вище 900 °С бор з азотом утворює нітрид бору BN, при нагріванні з вуглецем – карбід бору B₄C (це тугоплавка речовина з температурою плавлення 2350 °С, яка має високу твердість і хімічну стійкість), із металами – бориди (нестихометричні з'єднання). З'єднання бору з металами володіють хімічною стійкістю, твердістю, жаростійкістю. Для боридів характерна тугоплавкість (наприклад, борид цирконію плавиться при температурі 3040 °С).

Для поліпшення механічних властивостей сталі і деяких сплавів добавка його в кількості 0,001–0,003 % збільшує його твердість (зазвичай у сталь вводять бор у виді ферaborу, тобто сплаву заліза з 10–20 % бору [7]).

Поверхнєве насичення сталевих деталей бором (до глибини 0,1–0,5 мм) покращує не тільки механічні властивості деталей, а й стійкість до корозії [7].

Уведення 0,2 мас. % Бору всплав ВТ1-0 сприяє утворенню коротких рівномірно розподілених волокон TiB, це істотно впливає на зменшення розміру колишніх β -зерен у литому стані [54]. При кімнатній температурі це викликає помітне зростання пластичності на стиск у порівнянні з литим сплавом ВТ1-0 [54].

Малі добавки бору сприяють рівномірній деформації та прискоренню рекристалізації при гарячій деформації, що може істотно спростити отримання мікро- і ультрадрібнозернистих напівфабрикатів з технічно чистого титану, модифікування бором у кількості $\sim 0,1$ мас. % може бути рекомендовано для всіх деформовуваних титанових сплавів [54].

1.4 Класифікація титанових сплавів

Титан та його сплави в основному класифікуються за:

- хімічним складом;
- фазовим складом;
- способом застосування.

1.4.1 За хімічним складом

За хімічним складом титанові сплави діляться на технічний титан, низько-, середньо-, і високолегований. Хімічні елементи, що втримуються в сплавах титану можуть бути легуючими, коли в стандарті обумовлюється верхня й нижня межа вмісту цього елемента і домішки, коли обумовлюється лише гранично припустимий зміст елемента. Домішки розділяють на контрольовані, граничний вміст яких виділяється в стандартах окремим пунктом, і неконтрольовані. Для неконтрольованих домішок, як правило, обумовлюється

гранично припустимий вміст як кожної домішки, так і суммарного змісту домішок.

Для технічного титану марка сплаву залежить від вмісту в ньому домішок. Для більшості стандартів суммарно припустимий вміст домішок не перевищує 0,5 % (99,5 % титану). Звичайно більша кількість домішок, що втримуються в титані – газів, заліза, вуглецю та ін. – призводить до неприпустимого зниження механічних характеристик – міцності й пластичності.

За хімічним складом сплави титану можна розділити на три групи [5,6].

Перша – сплави з альфа структурою: VT1-0, VT1-00, VT5, VT5-1, OT4, OT4-0, OT4-1. Ця група сплавів відрізняється гарною зварюваністю та термічною стабільністю, тобто відсутністю крихкості при спільному тривалому впливі високих температур та напруг.

Друга – сплав з альфа+бета-структурою: VT14, VT9, IE8, VT6, VT6C, VT3-1, VT22, VT23. Завдяки більш пластичній бета-фазі ці сплави технологічніші й краще оброблюються тиском, ніж альфа-сплави.

Третя – сплави з бета-структурою: VT15, TC6 з високим вмістом хрому та молібдену. Ці сплави поєднують хорошу технологічну пластичність із дуже високою міцністю та хорошою зварюваністю.

Алюміній, за рідкісним винятком, присутній практично в усіх сплавах титану. Алюміній є єдиним широко застосованим металом, що стабілізує α -фазу. Крім алюмінію, найбільш важливими легуючими елементами титанових сплавів є ванадій і молібден. Система Ti-Al-V покладена в основу більшості високоміцних титанових сплавів, а система Ti-Al-Mo – в основу жароміцних титанових сплавів. Найпоширенішим титановим сплавом загального призначення є сплав, що містить 6 % Al та 4 % V, названий умовно сплавом 6–4 (за американською класифікацією – Grade 5, вітчизняні аналоги – VT6 і VT6C). Крім цих трьох металів, у промислових титанових сплавах, як легуючі компоненти, зустрічаються Cr, Mn, Fe, Zr, W, Nb. Рідше застосовуються Cu і Ta [7].

Із неметалів для титанових сплавів найбільш важливе значення мають кремній, що вводять звичайно для підвищення жароміцності, бор, що модифікує

(здрібнювання зерна), а також елементи, що утворюють тверді розчини впровадження – С, О, N, Н. Усі вони, звісно, належать до категорії шкідливих домішок, зміст яких у більшості випадків повинен бути мінімальним. Проте кисень може розглядатися і як легуюча добавка, ущільнюючу дію якої необхідно враховувати при формулюванні, наприклад, режимів деформації для напівфабрикатів титанових сплавів, особливо технічного титану марки ВТ1-00. Якщо виробничі потужності замовника налаштовані на метал певної міцності (що визначається вмістом домішок, особливо кисню), то він, як правило, вимагає титан з гарантованим вмістом домішок, тобто обмежує їхній вміст не тільки зверху, але й знизу [5, 7].

1.4.2 За фазовим склад

Класифікація за фазовим складом побудована на тому, що основою структури титанових сплавів є дві фази – α і β . Наявність і співвідношення цих фаз у структурі виробів з титану визначає їхні механічні властивості.

Як правило, збільшення β -фази відносно α приводить до підвищення міцності металу. Легуючі елементи, відповідно діляться на α -стабілізатори (Al, С, N, О) і β -стабілізатори (V, Мо, Nb, Та, Cr, Mn, Fe, Ni). Водночас про фазову сполуку титанових сплавів, їхню структуру й властивості судять переважно по діаграмі стану Ti-Мо, з огляду на дію всіх інших β -стабілізаторів, крім молібдену, через молібденовий еквівалент. При такій системі класифікації промисловості титанові сплави зручно розділити на п'ять груп (табл. 1.3):

- α -сплави (не містять β -стабілізаторів);
- псевдо- α -сплави (коефіцієнт β -стабілізації не більше 0,25);
- двофазні сплави (коефіцієнт β -стабілізації від 0,3 до 0,9);
- псевдо- β -сплави (коефіцієнт β -стабілізації від 1,4 до 2,4);
- β -сплави (вміст β -стабілізаторів більше критичної сполуки, $K_{\beta} \geq 2,5$).

Сплав ВТ22 настільки відрізняється від усіх інших сплавів, що його доцільно виділити в самостійну групу – α + β -сплавів перехідного типу [6,19].

1.4.3 За область застосування

За способом застосування титанові сплави умовно можна поділити на технічний титан, сплави підвищеної пластичності, сплави середньої міцності, високоміцні сплави, жароміцні сплави, ливарні сплави та ін.

Залежно від кількості легуючих елементів, сплави діляться на низько-, середньо- і високолеговані. Такий поділ є умовним, але, як правило, сплави, що містять до 5 % легуючих елементів, називають низьколегованими, від 5–15 % середньо легованими, понад 15 % – високолегованими. Крім того, сплави, що містять більше трьох легуючих елементів, називають багатоконпонентними [6,7].

До технічного титану відносяться сплави VT1-00 і VT1-0. VT1-00 – технічний титан з високими характеристиками міцності та антикорозійними властивостями. Ця марка відрізняється максимальною чистотою сплаву, що містить не більше 0,1 % домішок. До таких належить залізо, кисень, кремній, вуглець, азот і водень. Титан VT1-00 зберігає всі свої корисні властивості в умовах низьких і високих температур. Він володіє достатньою пластичністю, в'язкістю, розтяжністю і низькою повзучістю. З нього виготовляють слабо навантаженні деталі складної конфігурації, що працюють в діапазоні від -253°C до 150°C . Завдяки своїм властивостям титан знайшов застосування, насамперед, в авіакосмічній та військовій промисловості, а також у деяких цивільних галузях, наприклад, в автомобілебудуванні, при виробництві двигунів гоночних автомобілів, виготовленні колінчастих валів, з'єднувальних тяг і вихлопних систем, у хімічній промисловості, енергетиці, суднобудуванні, медицині тощо.

Першим споживачем титану стала авіаційна промисловість. З нього можуть виготовлятися лонжерони, монорейки, деталі шасі, балки та ін., що дає вигоду у масі до 40 % (у порівнянні з деталями зі сталі). Конструкційний матеріал для корпусів, обшивання, двигунів може бути отриманий тільки на основі титану.

Американські космічні кораблі «Аполон», місячний модуль, ракети, носії – далеко неповний список прикладів космічного застосування титанових сплавів. [16].

Головним споживачем титанової продукції в США є авіаційно-космічна промисловість. У Європі ця галузь споживає приблизно 50 % прокату. У конструкціях надзвукових літаків сплави на основі титану використовуються, передусім, як жароміцний матеріал для обшивки планера [17].

Титанові сплави в промисловому масштабі використовуються в конструкціях авіаційних реактивних двигунів. Застосування титану в конструкціях авіаційних реактивних двигунів дає змогу зменшити їхню масу на 10–25 %. Зокрема, з титанових сплавів виготовляють диски і лопатки компресора. Титанові сплави незамінні для надзвукових літаків. Ріст швидкостей польоту літальних апаратів призвів до підвищення температури обшивки корпусу, через що алюмінієві сплави перестали відповідати вимогам, що пред'являються авіаційною технікою надзвукових швидкостей. Температура обшивки досягає 246–316 °С. У цих умовах найбільш прийнятним матеріалом виявилися титанові сплави.

У 70-х роках істотно зросло застосування титанових сплавів для планера цивільних літаків. У середньо магістральному літаку ТУ-204 загальна маса деталей з титанових сплавів складає 2570 кг [20].

Поступово розширюється застосування титану, найперше, в гелікоптерах для деталей системи несучого гвинта, приводу, а також системи керування. Важливе місце займають титанові сплави в ракетобудуванні.

Завдяки високій корозійній стійкості в морській воді титан і його сплави широко застосовуються в суднобудуванні для виготовлення гребних гвинтів, обшивки морських суден, підводних човнів, торпед та ін. На титан і його сплави не налипають мушлі, що різко підвищують опір судна при його русі [20,21].

Поступово галузі застосування титану розширюється. Титан і його сплави застосовують у хімічній, нафтохімічній, целюлозно-паперовій і харчовій промисловості, кольоровій металургії, енергомашинобудуванні, електроніці, ядерній техніці, гальванотехніці, при виробництві озброєння, для виготовлення броньових плит, хірургічних інструментів, хірургічних імплантатів, деталей гоночних автомобілів, спортінвентаря, деталей ручних годинників і навіть

прикрас. Азотування титану спричиняє утворення на його поверхні золотої плівки, яка по красі не поступається справжньому золоту.

У машинобудуванні титанові сплави застосовують для виготовлення високонавантажених двигунів, деталей турбін і турбокомпресорних агрегатів, запірної і перекачувальної апаратури, фільтрувальних апаратів та ін.

Виняткова стійкість титанових сплавів при дії морської води робить їх міцними матеріалами для обшивання суден, виробництва деталей насосів, трубопроводів та ін. [22].

Завдяки високій корозійній стійкості титан і його сплави, широко використовуються в хімічній промисловості. Застосування насосів з титанового лиття замість насосів зі сталі збільшує термін їхньої служби від одного року до семи років.

Важливим напрямом використання обладнання з титану є опріснення морської води, виготовлення теплообмінників та інших вузлів плавучих платформ для видобутку нафти.

У кольоровій металургії титанове обладнання найбільше використовується на нікель-кобальтових і титаномангнієвих підприємствах, у виробництві міді, цинку, свинцю, ртуті й інших металів.

Титан відповідає вимогам, що пред'являються до обладнання в харчовій промисловості. З нього виготовляють центрифуги, фільтри, цистерни, ємкості для зберігання, витримки і теплової обробки виноматеріалів, установки, що працюють у безкисневих і кислих середовищах, апарати для обробки продуктів холодом.

При експлуатації титанового обладнання в хімічно-фармацевтичній промисловості помічена більш висока бактерицидність титану.

Титан практично не кородує в середовищах організму людини, а структура тканин, розміщених у титанових елементах, не змінюється тривалий час. Це дає змогу використати сплави титана для імплантації стегнових суглобів, кісток, виготовлення насосів для переливання крові і навіть для створення штучного серця.

Титанові сплави також застосовуються в атомній енергетиці, військовій техніці, експедиційному і спортивному спорядженні, побутовій техніці і приладах.

З титану створені пам'ятники Ю. А. Гагаріну і монумент підкорювачам космосу в Москві, обеліск на честь успіхів в освоєнні Всесвіту в Женеві.

Є ще один, зовсім незвичайний аспект застосування титану – дзвони. Дзвони, вилиті з цього металу, мають незвичайне, дуже красиве звучання.

Зі сполук титану найширше застосовується двоокис. У 1908р., у США і Норвегії, почалося виготовлення білила не зі сполук свинцю і цинку, як робилося до цього, а з двоокису титану. З таких білил можна пофарбувати в кілька разів більшу поверхню, ніж тією ж кількістю свинцевого чи цинкового білила. До того ж, у титанового білила більша відбивна здатність, вони не отрутні і не сутеніють під дією сірководню. Двоокис титану входить до складу деяких медичних препаратів, зокрема мазей проти шкірних хвороб.

Двоокис титану входить до складу порцелянових, масел, тугоплавкого скла, керамічних матеріалів із високою діелектричною проникністю. Як наповнювач, що підвищує міцність і термостійкість, його вводять у гумові суміші.

Серед нових матеріалів, яким наука пророкує велике майбутнє, варто зазначити з'єднання титану з алюмінієм, нікелем і вуглецем. Інтерметаліди Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_3$, передбачають використання при робочих температурах до 7000 С. Карбіди титану мають дуже високу твердість і зносостійкість, що дає змогу використовувати їх замість алмазних насадок для ріжучих інструментів [21].

1.5 Взаємодія титану з газами

Титан є дуже хімічно активним елементом і вже при підвищених температурах активно взаємодіє з газами. Вже за 200–250 °С титан починає поглинати водень, при 400 °С – кисень, при 600 °С – азот. З подальшим підвищенням температури інтенсивність взаємодії титану із газами атмосфери

суттєво збільшується. Так само підвищення в титані вмісту домішок кисню, азоту, водню, вуглецю, утворюючих в ньому тверді розчини впровадження, оксиди, нітриди, гідриди, карбіди, суттєво негативно впливає на механічні властивості титану: підвищує міцність та твердість, знижує пластичність та в'язкість.

Кисень при високих температурах легко розчиняється як у α -, так і в β -титані, утворюючи тверді розчини. При кімнатній температурі титан досить стійкий до окислення. Кисень, входячи в твердий розчин титану, підвищує температуру ($\alpha+\beta$) перетворень (рис. 1.10) [25].

Максимальна розчинність азоту в α -титані значно більша, ніж в β -, і складає приблизно 0,75 %. Така здатність титану розчинити в собі азот більш ніж втричі перевищує граничну розчинність азоту у високолегованих сталях. Спорідненість титану до азоту настільки велика, що титан – єдиний елемент, котрий горить в азоті. Азот є стабілізатором α -фази. Збільшення концентрації азоту в титанових сплавах сприяє підвищенню температури $\alpha\rightarrow\beta$ перетворення. Максимально допустима концентрація азоту в сплавах титану 0,04–0,05 % [25].

Водень посилює окрихчуючу дію кисню та азоту. Порівняно з впливом домішок кисню та азоту, водень має максимальну окрихчуючу дію на титан. Водень понижує температуру $\alpha\leftrightarrow\beta$ перетворення (рис. 1.11). При вмісті водню більше 0,18 % утворюється нова низькотемпературна γ -фаза, що є причиною зниження ударної в'язкості титану. З підвищення температури здатність титану до утворення гідридів зменшується, а розчинність водню зростає. Встановлено, що більшість крихких руйнувань титану і його сплавів зумовлено підвищенням вмісту водню. Максимально допустима концентрація водню складає 0,015 % [27].

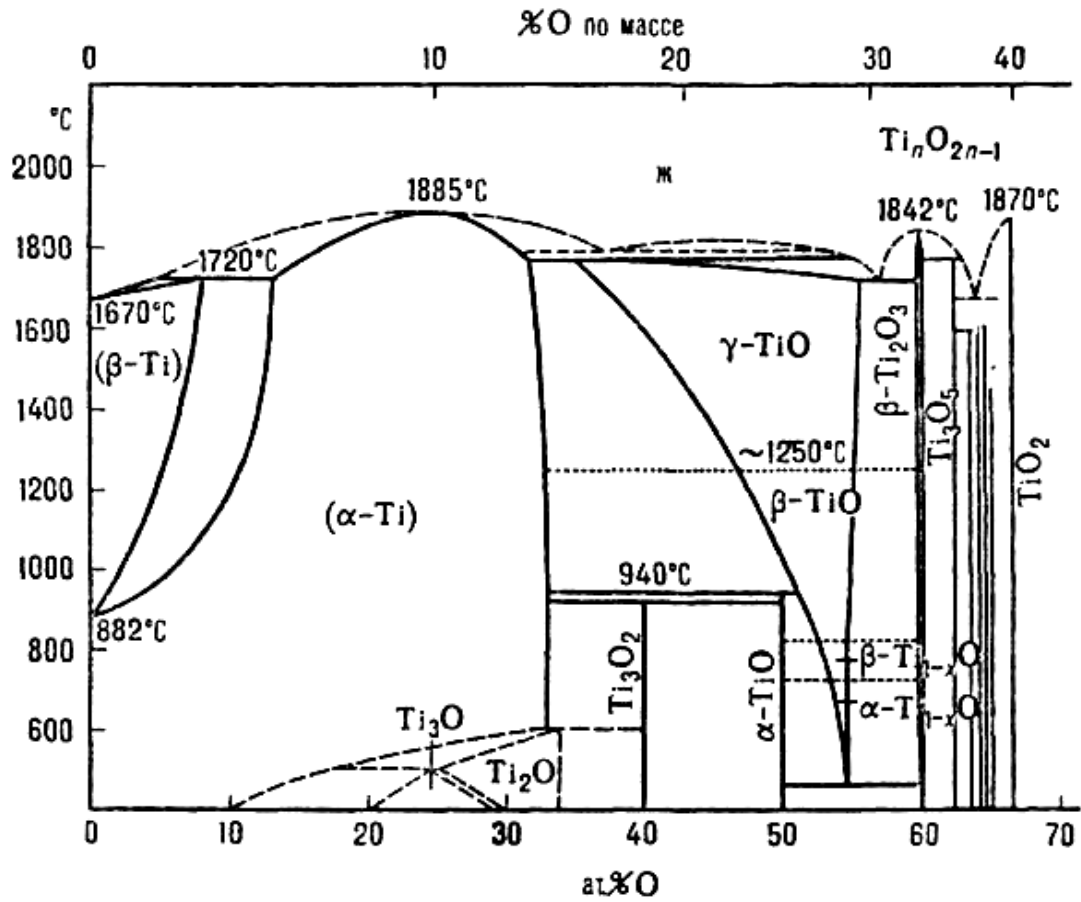


Рисунок 1.10 – Діаграма стану системи титан-кисень [27]

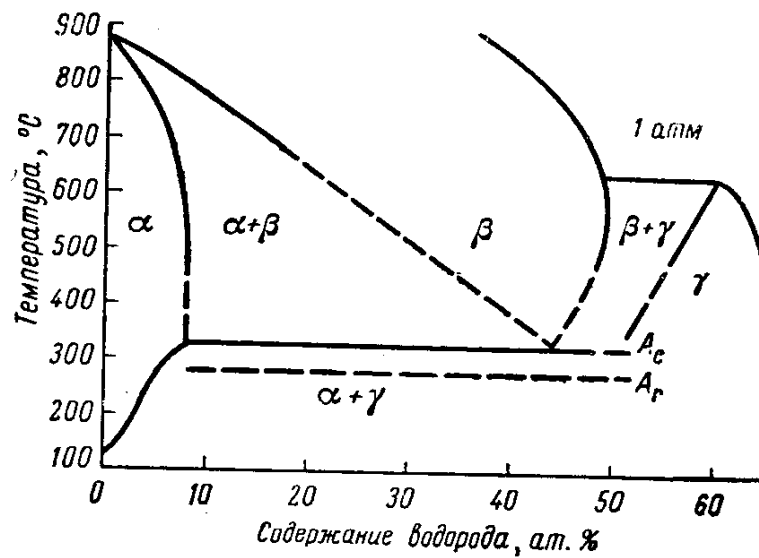


Рисунок 1.11 – Діаграма стану системи титан-водень

Розчинність вуглецю в титані невелика (при 900 °С не перевищує 0,28 %), причому розчинність в α -титані приблизно в п'ять разів менша, ніж в β . Вміст вуглецю в кількості декілька десятих відсотка призводить до виділення карбідів (рис. 1.12) і, безумовно, до окрихчування металу. Міцність сплавів системи Ti-C майже лінійно збільшенням масового вмісту вуглецю до 0,25 %. Пластичність сплавів змінюється в зворотному напрямі, але до 1 масової долі С % сплави залишаються достатньо пластичними і можуть підлягати обробці тиском.

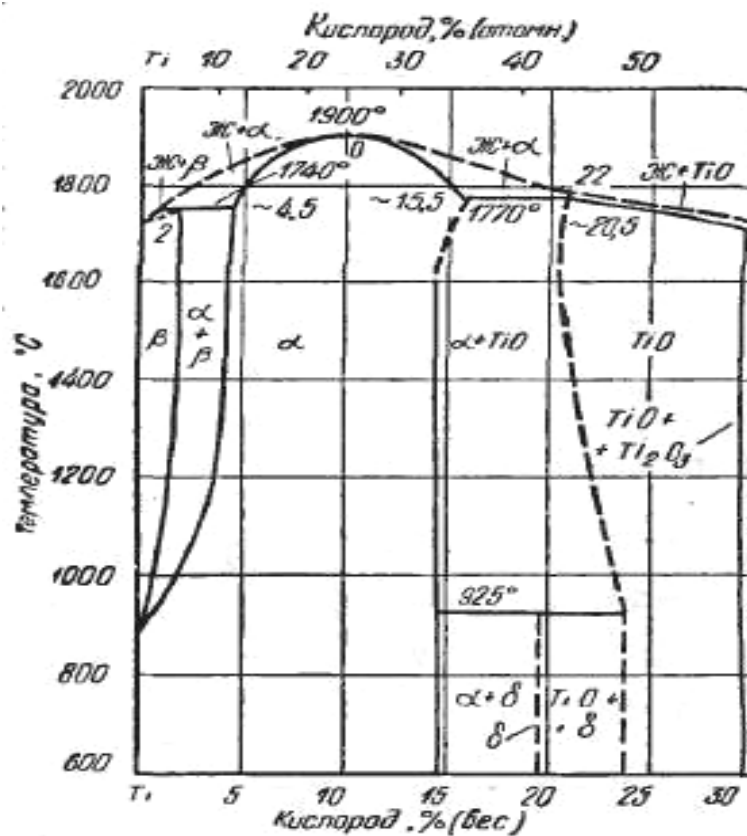


Рисунок 1.12 – Діаграма стану системи титан-вуглець

Таким чином, значно впливають на властивості титану домішки впровадження (азот, кисень, водень, вуглець). Навіть невелика кількість цих елементів зменшує пластичність і підвищує міцність та твердість металу, знижуючи його експлуатаційні характеристики. Через це плавлення злитків титану ведуть у вакуумі.

1.6 Методи отримання титану та його сплавів

Титан має відносно високу температуру плавлення, що потребує потужних джерел енергії. Крім цього, титан та його сплави відносяться до хімічно активних металів, тому їх плавлення та лиття проводиться у вакуумі або захисному середовищі.

Використання вакууму в процесі плавлення необхідно для багатьох спеціальних матеріалів. Вакуумна плавка незамінна при виготовленні спеціальних сплавів, оскільки вони відносно легко вступають у реакцію з атмосферним киснем. Отже, технологія плавки забезпечує отримання високочистих сплавів у безкисневому середовищі, що обмежує утворення домішок газів і неметалевих вкраплень.

Чисельні методи одержання титану і його сплавів можна умовно розділити на дві групи:

- з використанням витратного титанового електроду;
- з безпосереднім переплавом губки і скрапу.

Зважаючи на всі складнощі проведення плавки титану та його сплавів, розроблено декілька технологій та устаткування їх виробництва.

Сучасна металургія достатньо широко використовує різні джерела електронагріву, головним з яких є:

- індукційний нагрів;
- електрична дуга;
- низькотемпературна дугова плазма;
- потік скерованих електронів (електронний промінь).

1.6.1 Індукційна вакуумна плавка (ІВП)

Індукційна плавка металів і сплавів характеризується безконтактним способом передачі енергії електромагнітного поля тілу, що нагрівається. При

цьому перетворення енергії поля в теплову відбувається безпосередньо в самому тілі.

Індукційна вакуумна плавка титану та його сплавів була застосована на початковому етапі розвитку технології їх плавлення в графітному чи керамічному тиглі [28]. При застосуванні графітного тигля метал забруднюється вуглецем, а при застосуванні керамічного тигля з тугоплавких окислів – неметалевими включеннями. У такому разі виявляється недопустимо велике зниження механічних властивостей металу.

Розрізняють домішки впроваджень (кисень, азот, вуглець, водень) і заміщення (залізо та кремній). Деякі домішки підвищують міцність титану, але одночасно стрімко знижують пластичність, при чому більш негативний вплив мають домішки впровадження, особливо газу. Так, наприклад, при введенні менше 0,003 % водню, 0,02 % азоту або 0,7 % кисню титан повністю втрачає здатність до пластичної деформації та крихко руйнується [29].

Тому вакуумно-індукційна плавка не може вирішувати невідкладні завдання металургії, хімічно активних та тугоплавких металів. Надалі проводитимуться роботи з удосконаленням цього технологічного процесу та його обладнання.

Останніми роками розроблена серія технологій та індукційних установок із секційним кристалізатором (ІПСК) для металотермічних відновлювальних процесів, індукційна плавка в «холодному» тиглі, індукційна – плазмова плавка, плавка в підвішеному стані [30, 31].

Усі ці агрегати мають свої конструктивні особливості [32].

1.6.2 Дугова вакуума плавка (ДВП)

Зазначені труднощі ІВП сприяли виникненню вакуумно-дугового переплаву титану та його сплавів.

Перетворення електричної енергії на теплову в ДВП відбувається в електричній дузі, яка горить за зниженого тиску і створює високу температуру

до (3200–3700 °С) у розглянутому проміжку між електродом і ванною рідкого металу (рис. 1.13).

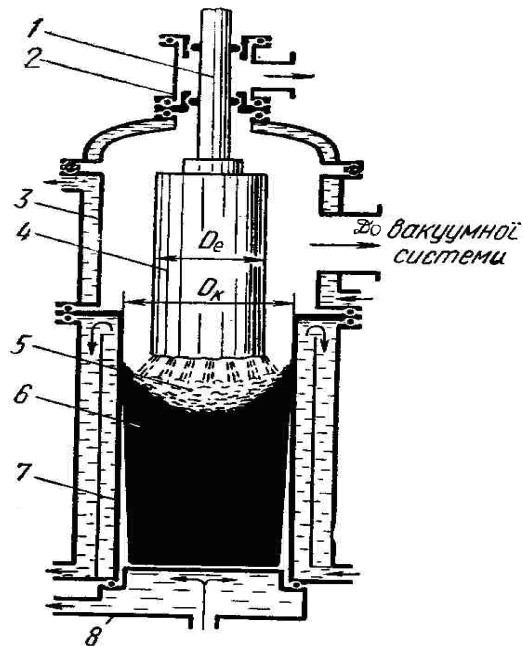


Рисунок 1.13 – Схема дугової вакуумної печі з витратним електродом

1 – струмопровідний шток з електродотримачем; 2 – вакуумний ущільнювач;
3 – робоча камера; 4 – витратний електрод; 5 – ванна рідкого металу; 6 – зливоч;
7 – водоохолоджуваний кристалізатор; 8 – водоохолоджуваний піддон.

Розрізняють два основних типи дугових вакуумних печей [30]:

- печі з невитратним електродом;
- печі з витратним електродом.

Печі з невитратним електродом застосовуються, як гарнісажні чи з автотиглем при плавлі високореакційних і тугоплавких металів і сплавів. Але при цьому можливо забруднення переплавленого металу матеріалом невитратного електроду (графітом чи вольфрамом).

Тому для плавки титану та його сплавів використовують печі з витратним електродом і саме вони нині складають парк ДВП.

У цих печах виплавляють зливки високореакційних і тугоплавких металів (Ti, Zr, Nb, Mo, Ta, W), високоякісні сталі та сплави спеціального призначення (жароміцні, нержавіючі, шарикопідшипникові, корозійностійкі).

При плавленні в дугових вакуумних печах використовують постійний струм на прямій полярності (катод-електрод, анод-злиток), що дає змогу отримувати стійкішу електродугу. Середня температура перегріву плівки металу на торці електрода над температурою ліквідуса становить 30–60 °С. У зоні каплеутворення температура перегріву приблизно вдвічі більша.

Крім класичного ДВП, усе частіше застосовується процес «VADER» – вакуумно-дуговий переплав двох електродів. На відміну від ДВП, розплавлення електродів і формування зливка в процесі «VADER» – порівняно незалежні один від одного.

У новому процесі дуга горить між двома горизонтально розміщеними електродами, які оплавляються, і краплі напіврідкого металу потрапляють у вилив внизу, а це повністю виключає перегрів металу, тому структура зливка стає однорідною та дрібнозернистою, а його якість значно перевищує класичний ДВП.

1.6.3 Плазмово-дугова плавка (ПДП)

Нині важко знайти галузь металургії або хімії, де застосування плазмової техніки не мало б перспектив: рудна плавка, плавлення та рафінування металів і сплавів, процеси відновлення, нанесення покриттів і тугоплавких сполук, синтезів різних речовин.

У металургійних процесах використовують низькотемпературну плазму (ступінь іонізації – 0,01), що отримують термічною іонізацією газу або іонізацією електричним розрядом.

Генератором низькотемпературної плазми (10^{-3} ; 10^{-5} °С) є плазмотрони.

У плазмовій металургії використовуються переважно плазмотрони з генерацією плазми за допомогою електричної дуги (дугові плазмотрони) і її стабілізації газовим порошком. У цих плазмотронах відбувається перетворення електричної енергії в теплову.

Плазмоутворювальне середовище може бути одно (аргон, гелій, азот, водень) або багатокомпонентним (аргон+водень, аргон+азот), а також з продуктів

спалювання природного газу. Кожний із основних плазмоутворювальних газів з урахуванням їх енергетичних характеристик має як позитивні, так і негативні властивості. При плавці металів і сплавів в плазмово – дугових установках застосовуються плазмотрони постійного і змінного струму різноманітних конструкцій і виконання [34].

Незважаючи на різноманітність конструктивних рішень плазмотронів, обумовлених різними сферами застосування та способами генерації розряду, в основі їх лежить обмежена кількість принципів схем, різниця яких полягає, головним чином, в методі просторової стабілізації плазмового розряду та заходах щодо зниження ерозії електродів у зоні дії спарних плям дуги.

Плазмовий розряд, який характеризується високою стійкістю в різних газових середовищах і в широкому діапазоні їх тисків (плавку можна проводити у вакуумі чи контрольованому середовищі за нормального або надмірного тиску) забезпечує в металургійних процесах великі технологічні можливості.

Це дає змогу задовольняти зростаючі вимоги до якості металу і сплавів, переробляти відходи низької кондиції, виробляти тонкодисперсні металічні порошки з електро- і не електропровідних матеріалів, сфероїдизацію оксидів, карбідів, металів та інших металів, синтез карбідів, боридів, нітридів, вирощувати монокристали, плавити кераміку та ін.

Є три основні типи плазмових плавильних печей [34]:

- для плавлення кускової шихти в керамічному тиглі;
- для переплавлення в кристалізатор;
- для плавлення в гарнісажне.

На рис. 1.14 представлена типова плазмово-дугова піч типу УП-109, що дозволяє виплавляти зливки титану в охолоджуваному кристалізаторі безпосередньо з титанової губки, обминаючи її пресування в заготовки або витратні електроду.

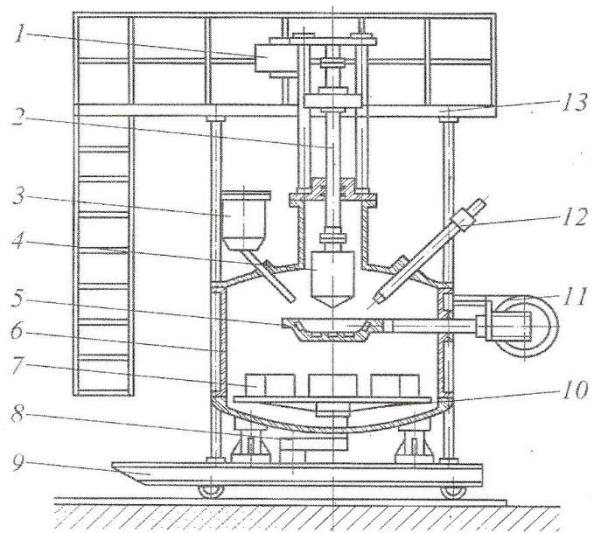


Рисунок 1.14 – Плазмово-дугова гарнісажна ливарна установка УП-109

1 – привід переміщення витратної заготовки; 2 – шток механізму переміщення витратної заготовки; 3 – бункер з флюсом; 4 – витратна заготовка; 5 – гарнісажний тигель; 6 – плавильна камера; 7 – ливарні форми; 8 – механізм повороту ливарного столу; 9 – візок; 10 – ливарний стіл (карусель); 11 – механізм нахилу тигля; 12 – плазмотрон; 13 – площадка обслуговування

1.6.4 Електронно-променева плавка (ЕПП)

Серед сучасних способів спеціальної електрометалургії (ВДП, ВП, ПДП, ЕШП) електронно-променева плавка є найбільш ефективним методом вакуумної металургії. Вона відрізняється від інших вищою рафінуючою здатністю, що й зумовило її широке застосування для плавки різних металів і сплавів:

- титану і титанових сплавів;
- танталу, ніобію, молібдену, вольфраму, в т.ч. для надпровідників і їхніх сплавів;
- цирконію, ванадію та їхніх сплавів;
- урану, кремнію;
- металів платинової групи, особливо платини й іридію;

- чистих суперсплавів;
- деяких керамік.

Перевагою електронно-променевої плавки перед іншими способами спеціальної електрометалургії є:

- ЕПП забезпечує практично повне видалення з металевого розплаву газів, легколетючих добавок, а також легких та важких неметалічних включень ендо- та екзогенного походження;

- при ЕПП можна в широкому діапазоні регулювати швидкість охолодження за рахунок подачі розплаву металу в кристалізатор і електронного обігріву за заданою програмою, що дозволяє отримати плаский фронт кристалізації;

- особливо ефективним є спосіб ЕПП для отримання зливків з дрібнокристалічною структурою, що відрізняються високою хімічною та структурною однорідністю по всьому перетину виливка. У зв'язку з високою дисперсністю структури отримані зливки не потребують термостативування при охолодженні і мають високу пластичність при обробці тиском;

- за рахунок високої концентрації енергії і прецизійності нагріву в поєднанні з вакуумом дає змогу здійснювати процес, що суміщає переваги гранульованої і ливарної технології, так званий процес електронно-променевого диспергування розплаву металу;

- шків із сталей і сплавів електронно-променевої плавки характеризується високим рівнем пластичності, циклічної міцності, корозійної стійкості, чистоти обробки поверхні, а також іншими спеціальними властивостями, наприклад, високими значеннями магнітної індукції, стабільністю коефіцієнта термічного розширення та низькою коерцитивною силою для прецизійних сплавів;

- використання технологій ЕПП для обробки поверхні зливків тугоплавких металів та жаростійких сплавів дає змогу збільшити вихід вихідного металу і знизити його собівартість.

У порівнянні з дуговою плавкою у вакуумі процес плавки в електронно-плавильних печах має специфічні відмінності:

1. Значно менша швидкість плавки. Так, якщо в ДВП середньої потужності (150–200 кВт) плавка йде зі швидкістю 5–10 кг/хв, то максимальна швидкість плавки в електронній печі такої ж потужності дорівнює 4–5 кг/хв.

2. Основна теплова потужність виділяється безпосередньо в поверхневих шарах металу, який переплавляється, як і при плавці в ДВП. Однак суттєво більша концентрація енергії та менша швидкість плавки в електронних печах призводить до високих температур поверхні металу. Цим зумовлено помітно більші теплові втрати випромінюванням з поверхні ванни і втрати металу за рахунок випаровування його компонентів.

Електронно-променева плавка здійснюється без контакту рідкого металу з атмосферними газами та вогнетривкою футерівкою. Це повністю виключає можливість протікання неконтрольованих процесів і реакцій, а також створює сприятливі умови для фізико-хімічного аналізу процесів рафінування на основі термодинамічних і кінетичних розрахунків.

В основу електронно-променевої технології покладено принцип перетворення електричної енергії в теплову за рахунок бомбардування поверхні металу у вакуумі потоками електронів, прискорених в електричному полі, тобто за рахунок енергії електронів, які рухаються з великою швидкістю до поверхні металу.

Ця швидкість електронів, які пройшли прискорюючу різницю потенціалу складає:

$$V_3 = 5,93 * 10^5 \sqrt{U_{\text{уск}}}, \text{ м/с} \quad (1.3)$$

де $U_{\text{уск}}$ – прискорююча напруга, В, яка знаходиться в межах 20–50кВ.

Суть електронно-променевого нагріву полягає в тому, що частина кінетичної енергії потоку прискорених електронів при бомбардуванні мішені перетворюється в теплову енергію. Основна частка кінетичної енергії електронів перетворюється в теплову в тонкому шарі під поверхнею на

заготовці при бомбардуванні поверхні металу пучком прискорених електронів, вони проникають на визначену глибину (δ), яка залежить від густини металу (γ , г/см³) і енергії падаючого електрона:

$$\delta = 2,1 * 10^{-11} \frac{U^2}{\gamma}, \text{ (мм)} \quad (1.4)$$

і складає декілька мікрометрів.

Основними позитивними особливостями ЕПП є те, що процес рафінування ведеться в досить високому вакуумі (10^{-2} – 10^{-4}) Па. Метал у розплавленому стані можна витримувати у вакуумі необмежений час, що дозволяє в широких межах регулювати параметри процесу кристалізації.

При ЕПП відсутній жорсткий зв'язок джерела нагріву з заготовкою, що переплавляється, тобто вона не бере участі в електричному ланцюзі (ЕПН винесений з об'єму, де здійснюється технологічний процес), що забезпечує широкі можливості процесів, у яких плавлення, рафінування і кристалізація металу здійснюється роздільно.

ЕПП дозволяє [1,2]:

- отримувати злитки в кристалізатор з витяжкою або без неї або фасонні відливки;
- тривалий час витримувати рідкий метал у глибокому вакуумі;
- отримувати метал і сплави з мінімальним вмістом шкідливих домішок та з високою фізичною та хімічною однорідністю злитку;
- чітко і плавно регулювати швидкість плавки;
- просто стабілізувати, автоматизувати та програмувати процес.

При цьому ЕПП не пред'являє особливих вимог до шихти (електроди, зливки, стрижні, брикети, гранули, губка компактна і сипуча, відходи металовиробництва – тобто перспектива утилізації відходів).

ЕПП дає змогу отримувати злитки з досить однорідною структурою.

Характерною для зливоків є наявність зони дрібних рівно вісних кристалів, процеси рафінування і визначають структуру та властивості зливка, що виплавляється. Від умов нагріву і розподілу температури на поверхні та в глибині зливка, що виплавляється, залежить як якість поверхні і структура зливка, так і втрата внаслідок вигару основи сплаву і легуючих елементів.

Суттєвою перевагою ЕПП є те, що в зливках практично відсутня плямиста неоднорідність. Можливість її появи визначається тільки утворенням на стінках кристалізатора корони, збагаченої домішками, і її обвалом у рідкий метал. Це легко усувається рівномірним обігрівом ванни і регулюванням рівня рідкої ванни по відношенню до поверхні кристалізатора.

Нині застосовується декілька технологічних схем електронно-променевої плавки. Класичною і більш поширеною схемою ЕПП є краплинна плавка, при якій заготовка у вигляді зливка, стрижнів, смуг переплавляється в мідний водоохолоджувальний тигель-кристалізатор. Схематично цей процес може бути реалізований як з вертикальною, так і бічною подачею заготовок, що переплавляються. Зливок формується при безперервному надходженні на його поверхню краплин рідкого металу в умовах обігріву ванн електронним променем.

Значний прогрес у сфері ЕПТ отримано у результаті переходу від прямого переплаву витратної заготовки в кристалізатор до переплаву з використанням проміжної ємності (ЕППЄ) та способу формування зливка в горизонтальному кристалізаторі (ЕППГ).

У таких печах метал, що переплавляється, попадає в кристалізатор не відразу, а заздалегідь пройшовши рафінування в проміжній ємності. У такій конструкції печі заготовкою, що переплавляється, можуть бути використані зливки (прутки, смуги), лом, стружка, порошок, рідкий метал. Крім того, метал, що переплавляється, можна додатково легувати, наприклад, рідкоземельними металами. Продуктивність та економічна доцільність застосування таких (холодноподових) печей також суттєво вища.

Так, наприклад, при плавці титанових сплавів, особливо їх відходів, технологічний процес реалізується з обов'язковим використанням проміжної

ємності [3].

Загальна річна виробнича потужність випуску титанових зливків методом ЕПП складає понад 50 тис. т (табл. 1.6).

Таблиця 1.6. Електронно-променеві установки та їх потужність для плавки титану

Назва країни	Розробник установки	Призначення установки	Загальна встановлена потужність печей, МВт
1	2	3	4
США	фірми TIMET, Allegheny Technologies Inc.	Електронно-променеві печі для виплавки титанових зливків	>30
	TIMET	Електронно-променеві печі для плавки губчастого титану і титанового брухту	
Росія	Південно-Уральський металургійний комбінат, НПО «Композит»	Електронно-променеві технології одержання високоякісних злитків титану	~20
Німеччина	LEYBOLD, Фірма «Фесто», Компания Merkle	Виготовлення фольги з титановим покриттям. Електронно-променеві печі для виплавки титанових зливків	~15

Продовження таблиці 1.6

1	2	3	4
Україна	Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона, «Титан», МК «АНТАРЕС»	Електронно- променеві печі для виплавки титанових зливків	~12
	Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона, «Стратегія БМ», ФТІМС	Електронно- променеві печі для плавки губчастого титану і титанового брухту, гарнісажна плавка в тигель	
Японії	ТОНО Titanium	Електронно- променеві технології одержання високоякісних злитків титану, печі для плавки губчастого титану і титанового брухту	
Китай	Баоцзі	Електронно- променеві печі для плавки губчастого титану і титанового брухту	

Основною тенденцією в розвитку обладнання для електронно-променевої плавки є створення великих багатofункціональних електронно-променевих установок мегаватного класу, розрахованих на виплавку зливків вагою від 20 т (для сталі) до 2,5 т (для ніобію і танталу). Електронно-променеві установки останнього покоління дають змогу за рахунок достатньо простої операції заміни технологічного оснащення здійснювати практично всі технологічні схеми електронно-променевої плавки [1–5].

Слід зазначити, що при плавленні металів частина енергії електронного пучка реалізується у вигляді рентгенівського випромінювання, потужність якого дорівнює [30, 36]:

$$P_{\text{рентг}}=1,5 \cdot 10^6 \cdot I \cdot U^2 \cdot Z, \text{ кВт}, \quad (1.5)$$

де I – струм пучка (3–12А);

U –напруга(20–45кВ);

Z – атомний номер виплавленого металу.

При плавці титану та його сплавів при напрузі 20–25 кВ і струмі проміння в декілька ампер, витрати енергії на рентгенівське випромінювання складає близько 0,25 % загальної потужності електричного проміння.

Принципова схема електронно-променевої печі з проміжною ємністю для отримання злитків металів і сплавів в кристалізатор представлена на (рис. 1.15).

Серед титанових сплавів з особливими фізико-механічними властивостями особливу увагу спеціалістів протягом тривалого часу привертають інтерметалідні з'єднання титану Ti_3Al , $TiAl$ і $TiNi$ і ін. [32].

Сьогодні основним методом їх отримання є порошкова металургія. Однак проводяться інтенсивні дослідження з пошуку економічних методів отримання цих матеріалів із застосуванням плавки і наступних термомеханічних обробок.

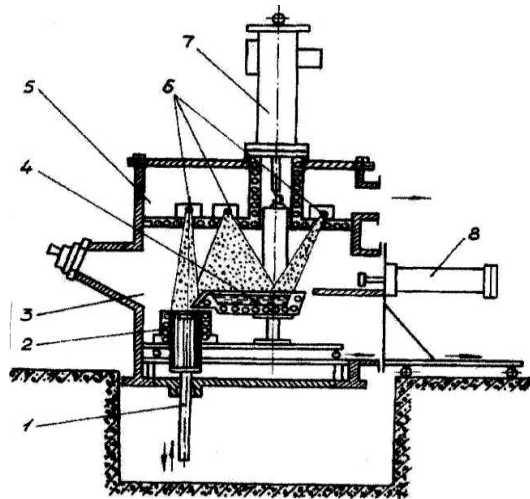


Рисунок 1.15 – Схема установки УЕ-182Л

1 – шток механізму витягування зливка; 2 – кристалізатор; 3 – камера плавки; 4 – проміжна ємність; 5 – камера електронно-променевого нагрівача; 6 – електронні гармати; 7 – механізм вертикальної подачі заготовки; 8 – механізм горизонтальної подачі заготовки

Типова схема електронно-променевої плавильної гарнісажної установки представлена на (рис. 1.16) [39].

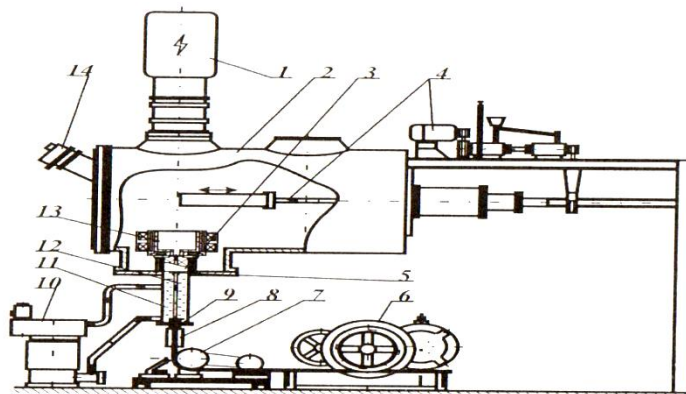


Рисунок 1.17 – Схема установки ХСЛП-1МНЛ

1 – електронно-променева гармата; 2 – плавильна камера; 3 – система ЄМП тигля; 4 – механізм подачі заготовки; 5 – кристалізатор; 6 – механізм витягування безперервно литої заготовки; 7 – направляюча витягування заготовки; 8 – водяний охолоджувач; 9 – вакуумне ущільнення; 10 – масляний насос; 11 – масляний охолоджувач; 12 – формуюча заготовка; 13 – плавильний тигель; 14 – оглядова система

У роботі [39] представлено технології отримання сплавів інтерметалідних з'єднань титану електронно-променевої гарнісажної плавки з електромагнітними перемішуванням розплаву у водно-лужних секційних тиглях різної конструкції з боковими і задніми зливами рідкого металу.

Конструкції вітчизняних електронно-променевих установок, їх вузли, елементи, а також особливості представлені в роботах [38].

1.7 Висновки та постановка задачі

Титан і сплави на його основі є унікальними конструкційними матеріалами, що застосовується в багатьох галузях промисловості. Властивості та якості титану і його сплаву істотно залежать від присутності в металі легуючих і газоподібних елементів.

Елементи, що використовуються для легування титану за характером впливу їх на фазовий склад сплаву поділяються на α -стабілізатори, і β -стабілізатори. При цьому бор, завдяки своїм властивостям і характеристикам, є одним з перспективних елементів при отриманні титанових композитів.

У відповідності до будови діаграми стану системи Ti-B сплави титану з вмістом 5-6 мас.% бору утворюють квазібінарну евтектику, що представляє собою матричну фазу із титану та витягнутими включеннями із монобориду титану. Титан за своїми властивостями є в'язкий пластичний метал, тоді як моноборид титану це тугоплавка сполука з високою до 30-32 ГПа твердістю, що на 30 відсотків більше, ніж в карбіді вольфраму, застосування якого в твердих металокерамічних сплавах дозволило здійснити революційний прорив- на порядки збільшити продуктивність металообробки.

Окрім того, під час кристалізації бори дна фаза в сплавах Ti-TiB кристалізується у вигляді включень витягнутої форми. Але кінетика процесу формування структури та властивостей сплавів з витягнутими включеннями монобориду вивчена не достатньо, що не дозволяє отримувати і тим більше виробляти вироби із металокерамічного композиту Ti-TiB з наперед заданими

структурно-геометричними характеристиками та високими фізико-механічними властивостями твердості та міцності.

Тому в роботі досліджено закономірності формування мікроструктури евтектичного квазібінарного сплаву Ti-TiB під час спрямованої кристалізації із розплаву.

Оскільки титан і бориди титану хімічно активні в розплавленому стані то із всіх відомих способів кристалізації найбільш доцільно застосовувати електроннопроменеві та індукційні.

При отриманні композитів титану з бором найефективнішою є електронно-променева плавка, що дає змогу за рахунок застосування проміжної ємності отримати злитки композиту титану в кристалізатор відносно гомогенного складу без ліквідації.

Головною метою роботи є створення армованого монокристалічними волокнами тугоплавкої сполуки металокерамічного матеріалу на основі титану з підвищеними фізико-механічними властивостями.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Вихідні матеріали

Для проведення експерименту була використана титанова губка та порошок TiB_2 . Губчастий титан (титанова губка) – металевий титан, що одержують з оксидних титанових руд (рутил, ільменіт тощо). Основним споживачем губчастого титану є металургійні підприємства, які використовують титанову губку для виробництва титанових злитків, титанових сплавів, виробів із титану. У позначенні марок букви означають: ТГ – титан губчастий, Тв – твердий; цифри: 90, 100, 110, 120 і т.д. – значення твердості в одиницях Брінеля.

Для підвищення характеристик сплаву як основного елемента була взята титанова губка, марки ТГ-90. Зовнішній вигляд цієї губки являє собою пористий метал сірого кольору без слідів окислення та горіння. Фракція, що використовувалася для експерименту, становила $-30+10$ мм. Хімічний склад титанових губок різних марок представлений у (табл. 2.1).

Таблиця 2.1. Хімічний склад титанових губок різних марок

Марка	Вміст, %								Твердість, НВ
	Ti, min	Fe, max	Si, max	Ni, max	C, max	Cl, max	N, max	O, max	
ТГ– 90	99,74	0,05	0,01	0,04	0,02	0,08	0,02	0,04	90
ТГ – 100	99,72	0,06	0,01	0,04	0,03	0,08	0,02	0,04	100
ТГ – 110	99,67	0,09	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,05	110
ТГ – 120	99,64	0,11	0,02	0,04	0,03	0,08	0,02	0,06	120
ТГ – 130	99,56	0,13	0,03	0,04	0,03	0,10	0,03	0,08	130
ТГ – 150	99,45	0,20	0,03	0,04	0,03	0,12	0,03	0,10	150
ТГ – Тв	99,75	1,90	–	–	0,10	0,15	0,10	–	–

Як видно з цієї таблиці, що титанова губка марки ТГ-90 має найменшу кількість домішок, тому є найбільш сприйнятливою для нашого експерименту.

Для отримання сплаву Ti-TiB використовували технологічну схему, що зображена на рис. 2.1.

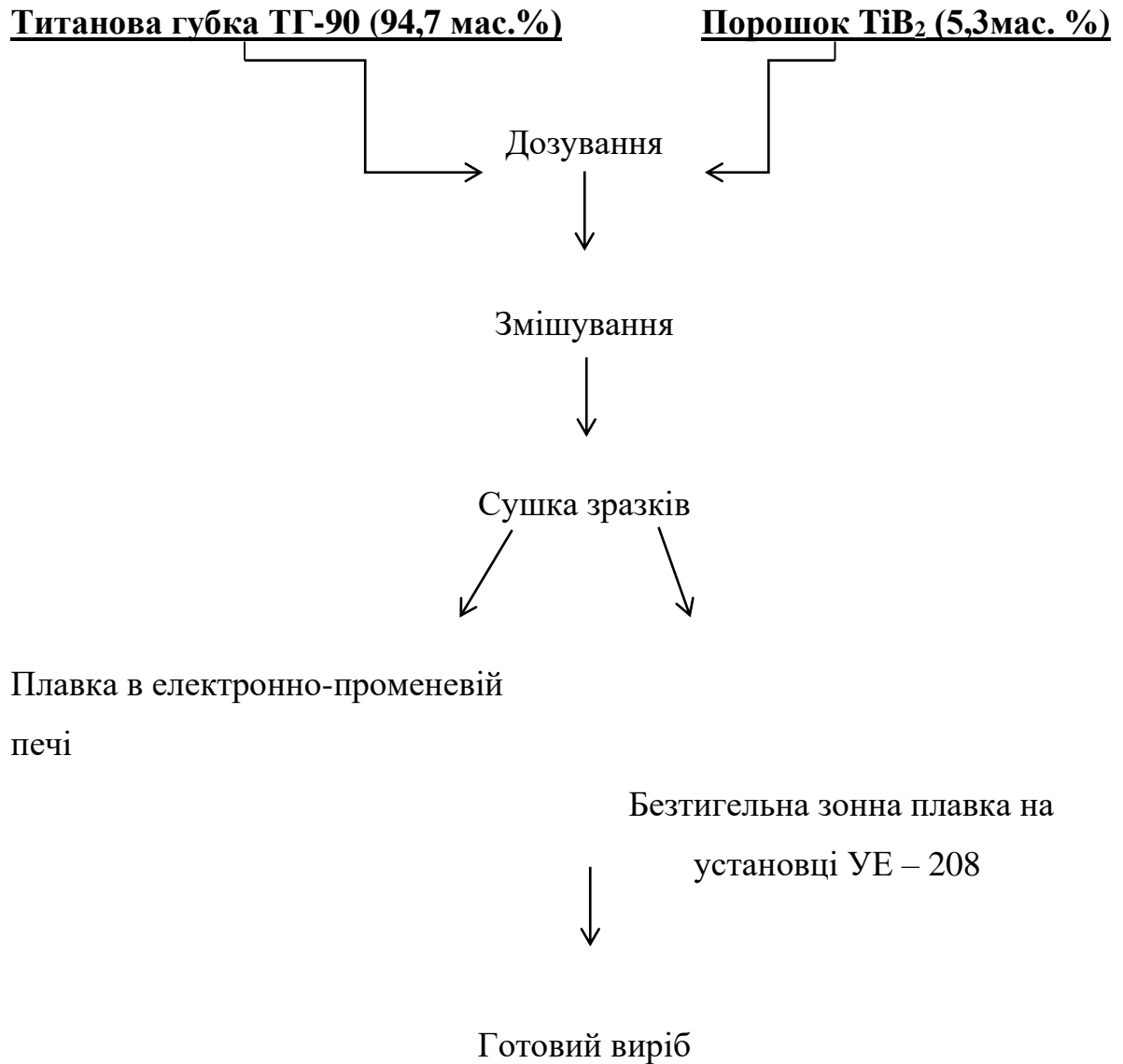


Рисунок 2.1 – Технологічна схема отримання сплаву Ti-TiB

2.2 Змішування

Змішування – це фізичний процес, метою якого є одержання однорідної суміші, що складається із двох і більше компонентів. При чому початковий стан

системи характеризується, як правило, упорядкованим випадковим розподілом компонентів. Операція змішування порошкових матеріалів є основною в процесі одержання однорідного композиційного матеріалу системи Ti-TiB₂.

Для методу ЕПП було взято титанову губку, ТГ-90, фракцією -30+10мм, яка перемішувалась із порошком TiB₂, середнім розміром частинок 5 мкм. Через великий розмір фракції титанової губки, в порівнянні із диборидом титану, для більш кращої зв'язки в суміш вводили зв'язку із 1 % розчину полівінілового спирту у воді, в кількості 20 мл на 100 гр. суміші.

Вихідні матеріали, взяті в кількостях, що відповідають евтектичному складу сплаву титан-діборид титану діаграми стану Ti-B (94,7 % Ti і 5,3 % TiB₂), замішувалися шляхом протирання через сито і компактувались у брикети діаметром 30 мм і висотою 20 мм.

Для методу БЗП було взято порошок з неоднорідним гранулометричним складом TiH₂ та порошок TiB₂, із середнім розміром частинок 5 мкм. Для того, щоб розмір частинок порошку TiH₂ став однорідним, спершу проводилося подрібнення в планетарному млині з використанням титанового барабану та титанових кульок. Розмелювання проводилося протягом 4-х хвилин у середовищі етилового спирту, що виступає інтенсифікатором процесу, а також запобігає окисненню порошку на його поверхні. Дозування TiH₂, B та TiB₂ проводилось на лабораторних вагах. Для приготування заготовок порошок замішувався шляхом протирання через сито і пресувався в довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 144 мм на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі. Пресуванням до упору виготовлялись заготовки з середньою пористістю 40–45 %.

2.3 Сушка порошкових пресовок

Після компактування одержані зразки були маломіцними та потребували обережного поводження з ними. Сушка використовується для видалення вологи з заготовок, а також підвищення їх міцності за рахунок полімеризації пластифікатора. Заготовки розміщувалися на скляних пластинах, які кладуть на

металеві пластини товщиною 3–4 мм і завантажуються у вакуумну сушильну шафу марки СНВС-80/350.

Сушка зразків проводилася при температурі 100–120 °С протягом 10 годин у вакуумі під тиском 10^{-3} Па.

2.4 Електронно-променева плавка

Плавка інтерметалідів проводилася в ДП НВЦ «Титан» ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України на багатоцільовій лабораторній електронно-променевій установці УЕ-208 (рис 2.2).

Конструкція електронно-променевої установки і змінне технологічне оснащення дозволяють здійснювати наступні технологічні процеси:

- переплав металу безпосередньо в круглий або прямокутний кристалізатор; виплавку круглих і плоских злитків із застосуванням проміжної ємності;
- вилівок злитків у горизонтальну ізложницю, в тому числі біметалевих і багатошарових;
- переробку кускових відходів металу і стружки, а також виплавку сплавів з різної шихти;
- переплав із присадкою легколетких елементів або флюсу на поверхню рідкого металу як у кристалізатор, так і в проміжну ємність;
- виплавку малогабаритних виливків.

Конструктивна схема електронно-променевої установки УЕ-208 представлена на (рис. 2.3). Камера плавки 4 є центральною частиною установки, у якій, власне, і реалізується процес плавки і являє собою горизонтально розташований циліндр, до верхньої частини якого приєднана камера електронно-променевого нагрівача (ЕЛН) 6 з пушками 5.



Рисунок 2.2 – Зовнішній вигляд лабораторної електронно-променевої установки UE-208

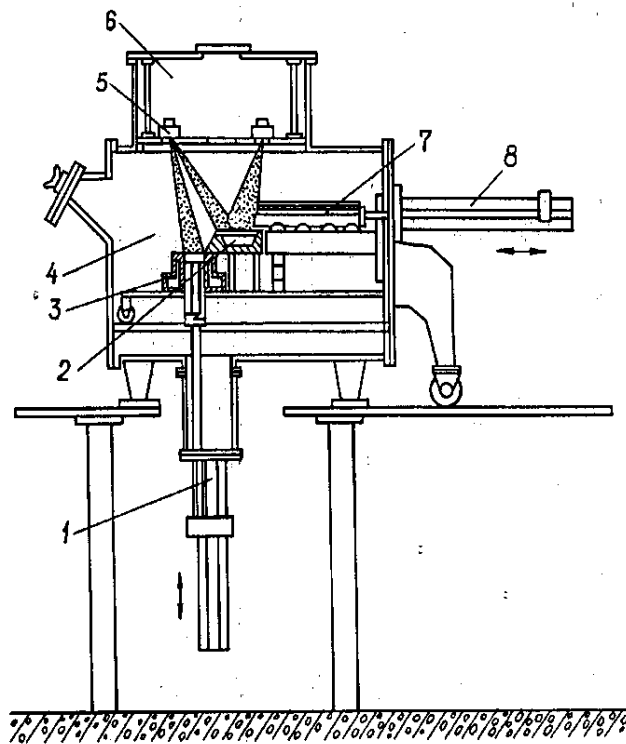


Рисунок 2.3 – Схема електронно-променевої установки UE-208

1– механізм витягування зливка, 2– проміжна ємність, 3 – кристалізатор,
4 – камера плавки, 5– електронно-променеві гармати, 6– камера ЕЛН,
7– витрачається заготовка, 8– механізм подачі заготовки

До технологічного отвору в нижній частині камери плавки приєднана камера злитка. Камера злитка призначена для прийому виплавленого злитка та являє собою водоохолоджуваний циліндр, що кріпиться до нижньої кришки камери плавки через фланець. У камеру злитка через вакуумне ущільнення знизу вводиться шток, на верхній частині якого розташований мідний водоохолоджуваний піддон. Піддон конструктивно закріплений у камері злитка за допомогою двох траверс, з'єднаних між собою гвинтовими тягами. Зовні камери злитка розташований привід, який через гвинтові тяги повідомляє штоку вертикальне переміщення для витягування злитка в процесі плавки. Привід складається з електродвигуна і редуктора. На піддоні перед початком плавки кріпляться «заставні», виготовлені з матеріалу, що виплавляється злиток. У нижній частині камери злитка розташований технологічний люк, за допомогою якого забезпечується доступ до внутрішніх частин механізму витягування.

Через цей технологічний люк проводиться установка «закладних» перед плавкою і звільнення готового злитка з закріплення після плавки, перед його вилученням з установки.

Витягування злитка та подача шихти виробляються в автоматичному режимі, що задається оператором з пульту управління.

Камера електронно-променевого нагріву (ЕЛН) має два люки для обслуговування електронно-променевих гармат і патрубков для приєднання високовакуумного насосу. Також люки мають оглядові вікна для візуального спостереження за роботою електронно-променевих нагрівачів.

Електронно-променевий нагрівач в існуючих електронно-променевих установках складається з технологічно необхідного числа плоско-променевих електронних гармат з електростатичним фокусуванням і електромагнітним керуванням електронним променем, розташованих у вакуумній камері на стаціонарно закріпленій охолоджувальній плиті, що укладена в знімний водоохолоджуваний кожух. Таке розташування нагрівача створює певні труднощі і незручності в його обслуговуванні та ремонті. Піч УЕ-208 оснащена чотирма плоско-променевими гарматами П-104 потужністю 120 кВт кожна, що

розташовані на водоохолоджувальній плиті, з'єднаної за допомогою тяг зі знімальною верхньою кришкою вакуумної камери в єдиний блок (рис. 2.4).

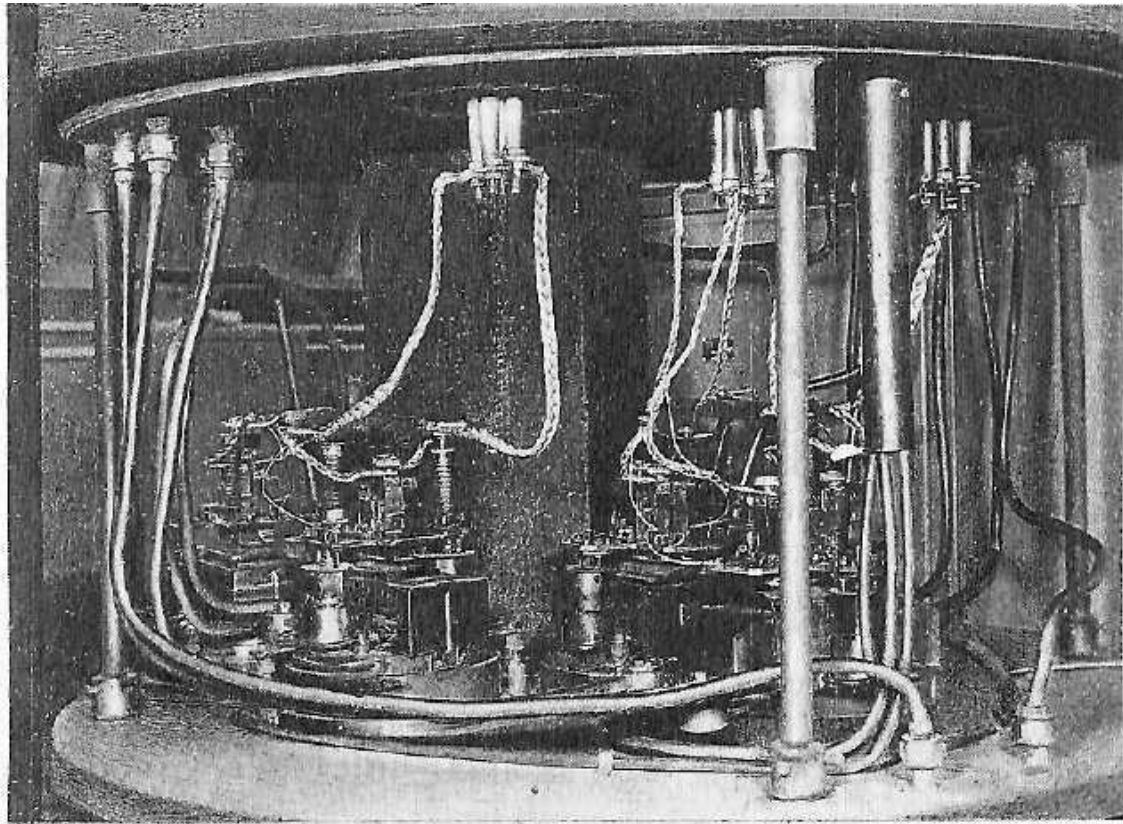


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд блоку електронно-променевого нагрівача печі УЕ-208

Технологічне оснащення (рис.2.5), у якому і відбувається процес електронно-променевого переплаву, складається з проміжної ємності та кристалізатора. Проміжна ємність – це мідна водоохолоджувальна поверхня, обмежена стінками, в одній з яких виконаний отвір для зливу рідкого металу (зливний носок). До неї електронними променями сплавляється шихта, що подається з камери завантаження. Проміжна ємність служить для усереднення хімічного складу, рафінування розплаву від домішок (у тому числі і газових) і включень [14].



Рисунок 2.5 – Технологічне оснащення електронно-променевої установки UE-208

У процесі плавки на дні проміжної ємності утворюється гарнісаж, що оберігає стінки і дно від взаємодії з розплавленим металом. Метал із проміжної ємності зливається в кристалізатор, що представляє собою порожнистий замкнутий контур (отвір), внутрішня частина якого, що контактує з металом злитка, виконана з водоохолоджуваної міді.

Електронно-променева установка UE-208 характеризується високою експлуатаційною надійністю електро- і вакуумного обладнання, а конструкція установки і змінне технологічне оснащення дають змогу проводити експериментальні роботи по створенню та відпрацюванню нових електронно-променевих технологій плавки тугоплавких і високореакційних металів.

2.4.1 Технологія плавки

Технологічна послідовність виплавки злитків складалася з наступних етапів:

- розрахунок кількості компонентів вихідної шихти з урахуванням втрат на випаровування;
- підготовка обладнання і технологічної оснастки до плавки;
- формування витрачається заготовки;
- процес плавки;
- відбір проб для хімічного і газового аналізу виплавленого злитка;
- відбір проб для механічних випробувань.

Перед проведенням досвідчених плавок з виплавки злитків здійснювалась підготовка обладнання: чищення камери плавки, плити гармат, проміжної ємності і кристалізатора, піддона і променевих електронних гармат від конденсату, пилу і залишків металу попередніх плавок. В обов'язковому порядку проводилася заміна катодів електронно-променевих гармат.

Як вихідна шихта використовувалися кускова губка марки ТГ-90, легована диборидом титану.

Технологія виплавки злитків діаметром 110 мм полягала в наступному: в електронно-променеву установку завантажували вихідну шихту, після завантаження установку вакуумували до необхідного рівня залишкового тиску. Потім шихтову заготовку сплавляли в проміжну ємність до її заповнення і періодично зливали рідкий метал у мідний водоохолоджувальний кристалізатор. У процесі плавки застосовували кристалізатор циліндричної форми з внутрішнім діаметром 110 мм (рис.2.6), оснащений вертикально переміщуємим піддоном з поглибленням у вигляді «ластівчин хвіст».

У початковий період плавки першими порціями зливу сформували приманку злитка. Після досягнення необхідної висоти затравки виходили на розрахунковий режим плавки і далі на досягнутому технологічному режимі, виплавляли злиток необхідної висоти.

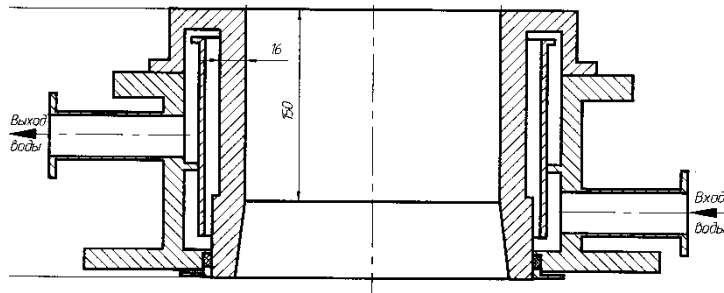


Рисунок 2.6 – Схема кристалізатора діаметром 165 мм

Під час проведення експериментальних плавок проводився контроль технологічних параметрів, таких як: швидкість плавки, струми променів, величина прискорювальної напруги. Чисельні значення прискорювальної напруги і струму променя вимірювалися і регулювалися оператором за допомогою призначених для цього приладів. Швидкість плавки регулювалася швидкістю подачі заготовки в зону плавки.

Обігрів злитка в кристалізаторі проводився шляхом сканування по його поверхні променями електронних гармат. Сканування проводилося у такий спосіб: енергія, що направляєється поверхні злитка, може бути умовно розділена на дві частини: W_1 , що подається в центральну частину поверхні злитка і W_2 , що подається на периферію верхнього торця злитка. Експерименти були проведені при різних значеннях W_1 і W_2 , що підтримуються постійними під час кожної плавки. Технологічні режими мали такі значення: $W_1 = 20$ кВт, $W_2 = 30$ кВт, продуктивність процесу плавки 50 кг / год.

Після плавки злиток знаходився в камері в умовах вакууму до повного його охолодження.

2.5 Безтигельна зонна плавка (БЗП)

Вирощування кристалів проводилося в індукційній високочастотній установці «Кристал-206» у кільцевому індукторі. Циліндричні пресовки закріплюються в робочій камері пічного блоку установки «Кристал-206» в

затискач нижнього рухомого штоку, а в аналогічний затискач верхнього рухомого штоку закріплювалася затравка.

Після закріплення стержня камера герметизується і вакуумується до 10^{-3} Па. Плавлення проводилось в атмосфері інертного газу з надлишковим тиском 10^5 Па.

Випаровування домішок і самого розплавленого матеріалу може призвести до спалахування розрядів у камері. Для перешкоджання цьому камера заповнюється He.

Після появи розплавленої зони пресовка з затравкою переміщалась відносно індуктора зі швидкістю 1–4 мм/хв. (рис.2.7). Температура розплаву та кристалу контролювалася за допомогою пірометра «Промінь».



Рисунок 2.7 – Кристал композиту Ti-TiB, виготовлений на установці «Кристал-206»

2.6 Дослідження мікроструктури та хімічного складу сплаву Ti-TiB

Дослідження мікроструктури отриманих сплавів проводилося за допомогою оптичного мікроскопа «NEOPHOT-21» з реєстраційним адаптером «Interlab 1.0» та скануючого електронного мікроскопу «Selmi РЭМ-106И». Крім мікроструктури, досліджувався і хімічний склад методом

мікрорентгеноспектрального аналізу. Кількісний фазовий аналіз вивчався за допомогою програми Seo Image Lab.

Визначення хімічного складу вихідного порошку та сплаву проводились на аналізаторі EXPERT 3L. Ця установка дозволяє вимірювати масову частку (%) основних хімічних елементів, що входять до хімічного складу тіла (злитки, прокат, дріт, деталі, порошок) (табл.2.3) зі сталей і сплавів та ін. матеріалів неруйнівним методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

Таблиця 2.3 – Хімічний склад сплаву Ti-TiB

№ зразка/ елемент	Масова доля у відсотках											
	Mo	Zr	Si	Fe	Cr	S	Ni	Cu	Zn	Nb	Pb	Ti
БЗП – 1мм/хв	0.01	0.008	0.066	0.093	–	0.02	0.02	0.02	0.009	0.03	0.016	99.708
БЗП – 2мм/ хв	0.01	0.009	0.067	0.302	–	0.043	0.1	0.007	0.007	0.037	0.029	99.389
БЗП – 3мм/ хв	0.014	0.008	0.079	0.219	0.076	–	0.059	0.009	0.008	0.035	0.021	99.473
БЗП – 4мм/ хв	0.010	0.008	0.097	0.230	0.085	0.03	0.073	–	–	0.038	0.083	99.348
ЕПП	–	–	0.115	0.220	–	–	0.038	–	–	–	–	99.627
ТГ-90	–	0.004	0.008	0.05	–	–	0.035	–	–	0.003	–	99.9
TiB ₂	0.155	0.496	0.124	0.324	0.181	–	–	–	–	0.03	–	99.486

2.7 Рентгенофазовий аналіз

Метою рентгенофазового аналізу є ідентифікація різних фаз у суміші кристалічних речовин на основі дифрактограми, створеної цими фазами. Зйомку вели на рентгенівському дифрактометрі RIGAKU у присутності селективно-поглинального фільтра.

Розшифровка дифрактограми здійснюється в наступній послідовності:

- визначають піки і нумерують їх справа наліво;

– через основи піків проводять базисну лінію. Це може бути пряма або ломана лінія, що дотикається до максимальної кількості точок дифрактограми знизу;

– для кожного піка визначають кут 2Θ з точністю до 0,01. Це легко зробити, коли вершина піка співпадає з відміткою кута на діаграмній стрічці. Якщо вершина піка лежить між відмітками кутів, то долі градусів знаходять із пропорції, вимірявши в міліметрах відстань між двома сусідніми відмітками кутів і відстань від правої відмітки кута до положення вершини піка;

– для кожного піка, знаючи кут повороту лічильника 2Θ , знаходимо кут відбиття Θ ;

– для кожного піка визначаємо абсолютну інтенсивність $I_{\text{абс}}$, мм. Потім знаходимо відносну інтенсивність $I_{\text{відн}}$, прийнявши за 10 балів інтенсивність найвищого піка;

– для кожного піка за значенням кута Θ , використовуючи рівняння Вульфа – Брега, визначаємо міжплощинні відстані d з точністю до 0,0001.

Формула Вульфа – Брега:

$$2d \cdot \sin\Theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

де d – міжплощинна відстань;

n – порядок відбиття, $n = 1$;

λ – довжина хвилі;

Θ – кут відбиття.

2.8 Дослідження механічної міцності сплаву Ti-TiB

Випробування матеріалів на розтяг проводять на спеціальних розривних установках, що дозволяють розтягувати зразки при різних швидкостях і температурах.

Проводилися дослідження механічних характеристик сплаву на одновісний розтяг відповідно до ASTM E8/E8M-13a (рис.2.9).

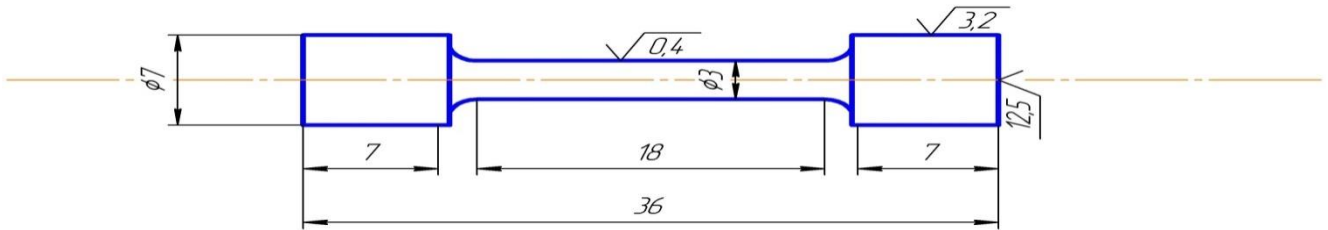


Рисунок 2.9 – Зразок для випробування на розтяг за ASTM E8/E8M-13a

У циліндричних зразках повинно бути витримане співвідношення між робочою довжиною зразка l_0 і діаметром d_0 :

- у довгих зразків – $l_0=10d_0$;
- у коротких – $l_0=5d_0$.

Повна характеристика механічних властивостей матеріалів визначається діаграмою «напруження-деформація» (рис.2.10).

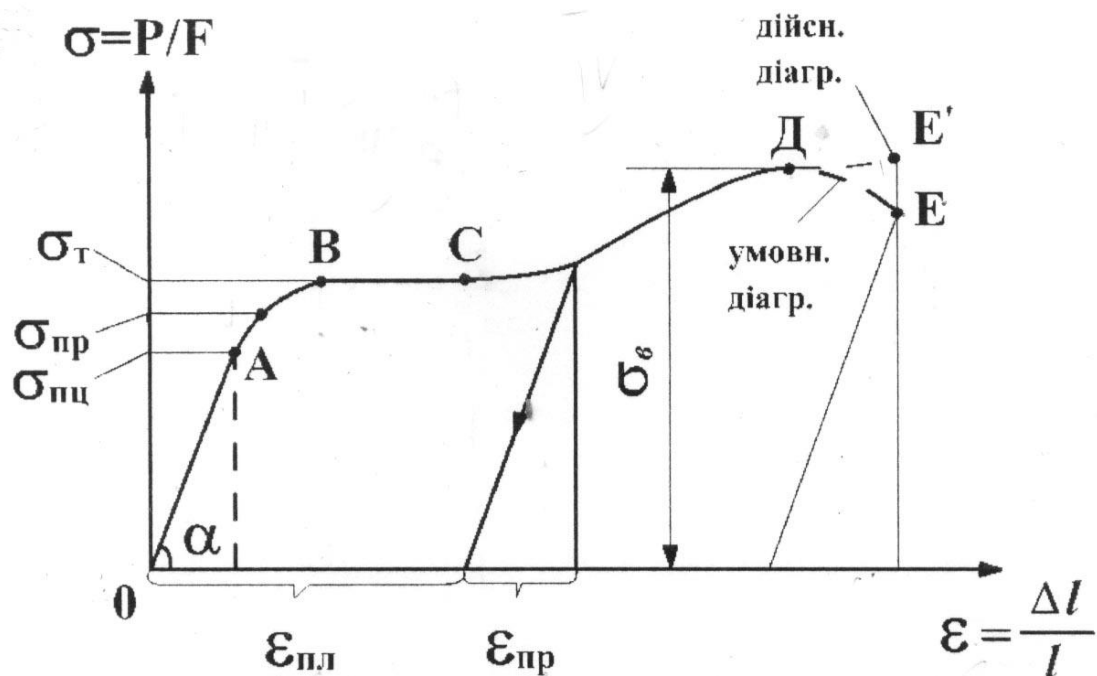


Рисунок 2.10 – Діаграма «напруження-деформація» полікристалу

При побудові діаграми «напруження-деформація» навантаження відносять до площі початкового перерізу зразка. У такий спосіб визначають умовне напруження.

Механічні випробування титанового композиту проводили в ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України, відповідно до вимог ASTM E8/E8M-13a на статичне (короткочасне) розтягування. Випробування проводили на сервогідравлічній випробувальній машині MTS 318.25 (рис. 2.11), максимальне зусилля 250 kN на короткочасне розтягнення.

Результати оброблялися за допомогою програмного забезпечення TestWorks4 фірми «MTS». Точність отриманих результатів $\pm 0,5\%$, а згідно з ASTM E8/E8M-13a допустимо до 1 %, швидкість навантаження була 0,2, 0,6, 2 мм/хв.

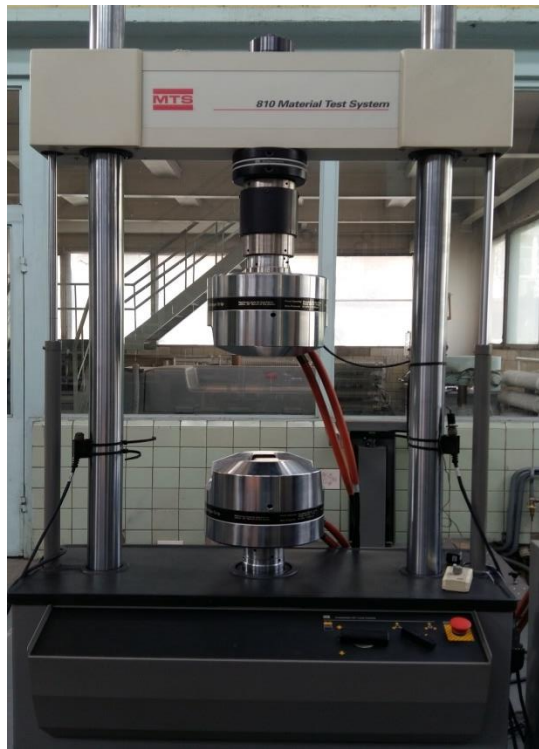


Рисунок 2.11 – Сервогідравлічна випробувальна машина MTS 318.25

2.9 Дослідження мікротвердості сплаву Ti-TiB

Для визначення мікротвердості сплаву Ti-TiB використовувався метод Вікерса. Цей метод відноситься до неруйнуючих методів контролю. Про твердість

та тріщиностійкість судять по величині відбитка та довжині тріщини при вдавлюванні індентора в зразок.

Оцінка твердості відбувається за принципом вимірювання діагоналі відбитка, отриманого внаслідок прикладання навантаження на алмазну пірамідку. Вимірювання діагоналі відбитка відбувається за допомогою окулярного мікрометра.

Значення мікротвердості можна визначити за формулою:

$$HV = \frac{1,854P}{d^2}, \quad (2.2)$$

де P – нормальне навантаження, прикладене до алмазної пірамідки, H (кгс).

Як індентор використовується алмазна чотиригранна піраміда з кутом при вершині 136° .

Перевага даного способу в тому, що можна вимірювати твердість будь-яких матеріалів, тонких виробів, поверхневих шарів з високою точністю і чутливістю.

РОЗДІЛ 3

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ СПЛАВУ Ti-TiB ПІД ЧАС КРИСТАЛІЗАЦІЇ В УМОВАХ ЕПП

3.1 Закономірності формування мікроструктури сплаву Ti-TiB, отриманого в умовах електронно-променевого переплавлення

На сьогоднішній день сформувався цілий напрям в технології виготовлення композиційних металокерамічних титанових сплавів, армованих волокнами тугоплавких сполук і, перш за все, боридом титану та силіцидом титану, які збільшили міцність в 2–3 рази [56–61]. На відміну від технології порошкової металургії, за якою волокна із тугоплавких сполук змішують з порошком титану чи гідриду титану, або синтезують під час спікання пресовок із суміші порошків гідриду титану та тугоплавкої сполуки, найбільш рівномірне розташування волокон та їх цілісність досягається під час кристалізації розплавів евтектичних сплавів.

На міцність металокерамічних композитів впливає розмір і кількість волокон [62]. Розмір та кількість волокон із бориду титану під час кристалізації з розплавів евтектичних сплавів системи Ti-B [63] визначається однорідністю хімічного складу по об'єму розплаву та стабільністю теплових умов і, перш за все, градієнтом температури на фронті кристалізації.

Теплові умови залежать від технології одержання сплаву. Сьогодні для виготовлення металокерамічних композитів Me-TiB застосовують: електронно-променеву плавку (ЕПП) [65], безтигельну зонну плавку (БЗП) з індукційним нагріванням [66] та ін. Традиційно композити на основі Ti-TiB отримують шляхом спікання пресовок із суміші порошків титану і дибориду титану, передбачаючи, що в готовому виробі титан слугуватиме матрицею [66]. При спіканні диборид титану взаємодіє з титаном з утворенням монобориду титану. Тому кінцевий продукт складається з титанової матриці і монобориду титану. Одним із суттєвих недоліків отриманого у такий спосіб сплаву є наявність в

ньому залишкової пористості, що погіршує його механічні властивості [64] та неоднорідність розподілу боридної складової за розмірами, морфологією та розташування в матричній фазі з Ti чи його сплаву.

Найбільш однорідне розподілення волокон по об'єму можна досягти при стабільних і заданих величинах температурних градієнтів поблизу фронту кристалізації в розплаві і кристалі. Стабільні теплові умови реалізуються під час безтигельної зонної плавки, але з іншого боку БЗП має обмеження по розміру кристалу, оскільки максимальний діаметр кристала, що росте, визначається величиною сил поверхневого натягу розплаву, що утримується заготовкою і кристалом. Найбільші розміри зливок можна отримувати, використовуючи технології ЕПП [65], але збільшення розмірів кристалів і об'єму розплаву призводить до відхилення теплових параметрів процесу кристалізації.

Метою роботи є дослідження формування мікроструктури композиту Ti-TiB₂, що утворюється під час виготовлення зливок діаметром 110 мм в умовах електронно-променевої плавки.

Для цього плавка сплаву проводилася в ДП НВЦ «Титан» ІЕЗ ім. Є. О. Патона НАН України на багатоцільовій лабораторній електронно-променевій установці UE-208.

Як вихідні матеріали для виготовлення армованого металокерамічного композиту на основі титану застосовувалася подрібнена губка титану марки ТГ-90 розміром – 30+10 мм та диборид титану (TiB₂) з середнім розміром частинок 5 мкм. Вихідні матеріали взяті у кількостях, що відповідають евтектичному складу сплаву титан-диборид титану діаграми стану Ti-B (94,7 % Ti і 5,3 % TiB₂) замішувались шляхом протирання через сито і компактувались у брикети діаметром 30 мм і висотою 20 мм.

Отримані у такий спосіб брикети завантажували в камеру плавлення установки, де потім створювався вакуум із залишковим тиском $(6,6 - 12) \cdot 10^{-2}$ Па (рис.3.1).



Рисунок 3.1 – Камера для плавлення титанових брикетів в установці УЕ-208

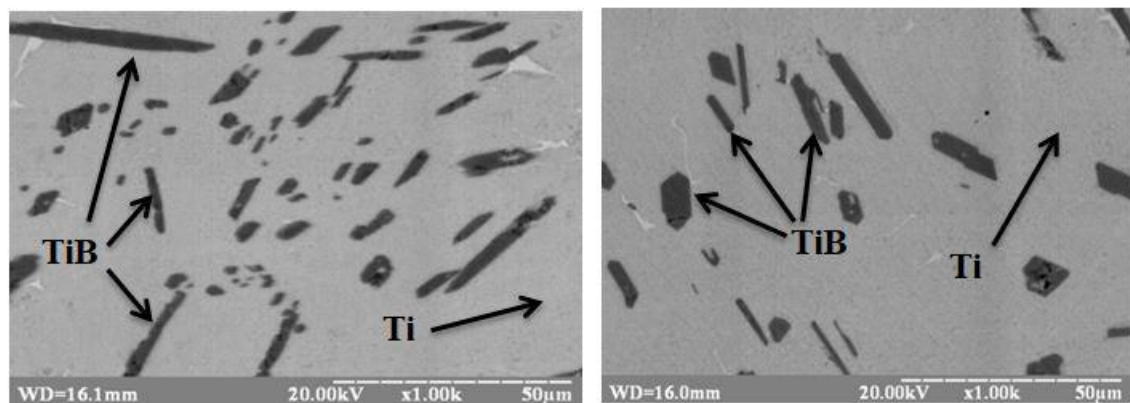
Плавлення відбувалось у проміжній ємності до повного її заповнення розплавом. Після цього розплав зливали в мідний водоохолоджувальний кристалізатор циліндричної форми діаметром 110 мм, де він і охолоджувався. При цьому спрямований тепловідвід шляхом нагрівання поверхні розплаву в кристалізаторі за допомогою 2 електронних гармат, місце (п'ятно) розігрівання електронним променем складала 35–40 мм. Таким чином, поверхня зливку, що кристалізувався, знаходилась у розплавленому стані і рухалася в напрямку розплаву з більш високою температурою, створюючи температурний градієнт та забезпечуючи умови спрямованої кристалізації для формування диборидних волокон.

У подальшому вивчалася мікроструктура, фазовий склад та деякі властивості спрямовано закристалізованого сплаву титан-диборид титану. Для цього відливок розрізали в повздовжньому напрямку (до фронту кристалізації) та у поперечному (до фронту кристалізації) (рис. 3.2).



Рисунок 3.2 – Схема розрізання вилівку композиційного матеріалу Ti-TiB, виготовленого електронно-променевою плавкою на установці UE-208

Дослідження мікроструктури показало, що як в повздовжньому, так і в поперечному перетинах мікроструктура сплаву представлена світло-сірого кольору суцільною матричною фазою та більш темною фазою у вигляді витягнутих зерен чи волокон (рис. 3.3).



а

б

Рисунок 3.3 – Мікроструктура сплаву Ti-TiB у повздовжньому (а) та поперечному (б) перетинах зливку

За даними рентгенівського фазового аналізу (рис. 3.4), було встановлено, що композит складається переважно з альфа-титану та фази-TiB. Останнє

узгоджується з даними роботи [58] про те, що у процесі плавки відбувається взаємодія дибориду титану з титаном з утворенням монобориду титану TiB, існування якого з термодинамічної точки зору більш вірогідне, ніж TiB₂.

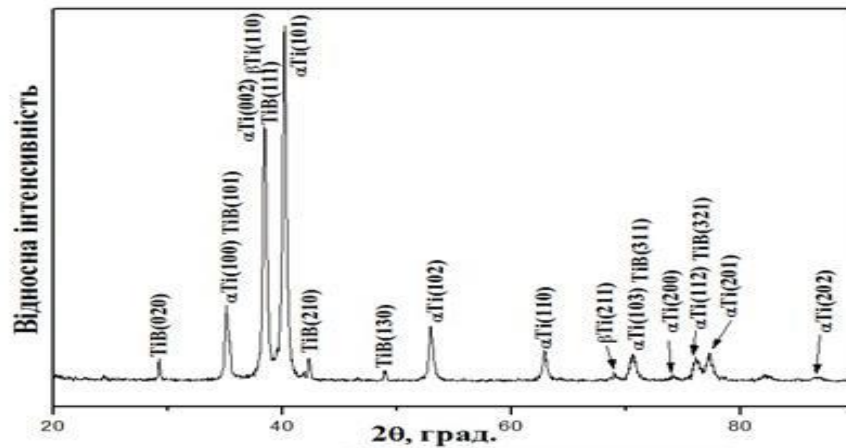


Рисунок 3.4 – Рентгенограма сплаву Ti-TiB після електронно-променевої плавки

Методом мікрорентгеноспектрального аналізу (рис.3.5) встановлено, що хімічний склад включень витягнутої більш темної за кольором фази відповідає еквімолярному співвідношенню, що підтверджує повне протікання реакції взаємодії титану з диборидом титану і утворенню монобориду титану. Розподіл титану, бору та домішок кисню вуглецю та заліза в сплаві Ti-TiB, представлений на рисунку 3.6.

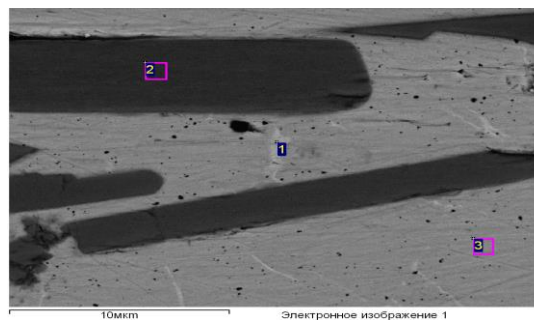


Рисунок 3.5 – Хімічний склад фаз композиційного сплаву титан-моноборид титану

Таблиця 3.1. Хімічний склад фаз композиту титан-моноборид титану згідно з рисунком 3.5

Спектр	Ат. %					
	B	C	O	Ti	Fe	Ni
1	0.00	4.29	1.51	84.32	7.72	2.15
2	48.19	1.45	0.00	50.26	0.00	0.09
3	0.00	3.27	0.00	96.47	0.26	0.00

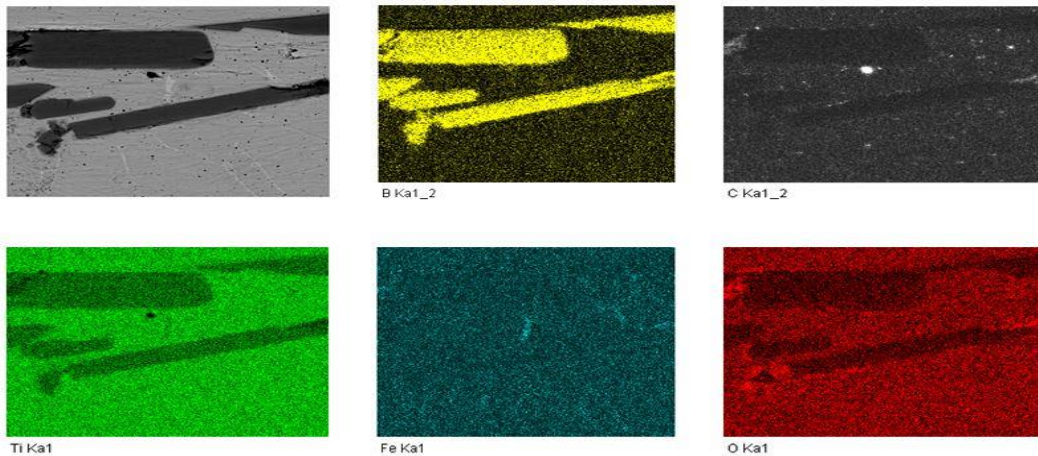


Рисунок 3.6 – Розподіл Ti, B та домішок O, C, Fe в сплаві Ti-TiB

Для більш детального аналізу розмірів і форм включень фази із бориду титану, поверхні шліфів сплаву Ti-TiB піддавалися глибокому травленню розчином плавикової кислоти (рис.3.7). Фактично під час тривалого травлення відбувається видалення матричної фази з титану і оголення включень із бориду титану. При цьому добре проявляється неоднорідність за розмірами включень боридної фази. Поряд із невеликими за розмірами волокнами (1–2 мкм) в поперечному перетині формуються включення бориду, витягнуті в напрямку руху фронту кристалізації, але з поперечним перетином у 10–20 мкм.

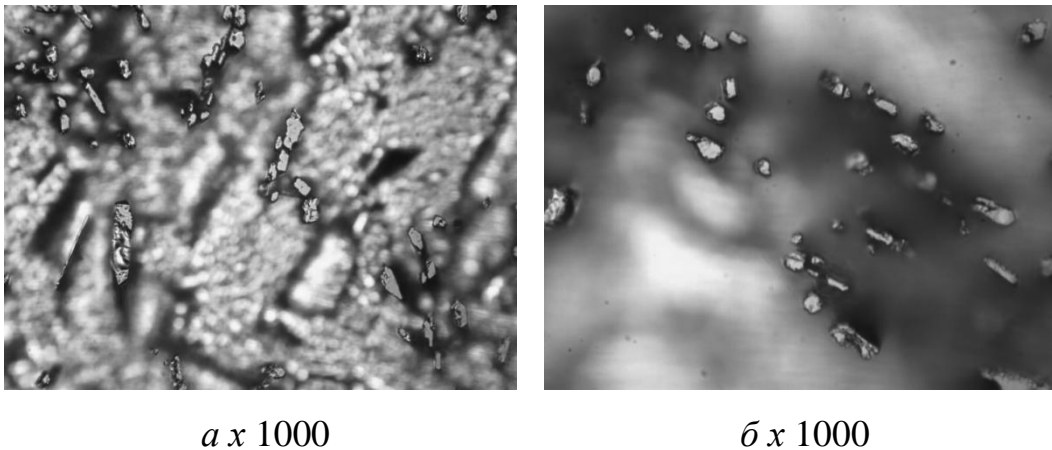


Рисунок 3.7 – Мікроструктура сплаву Ti-TiB після травлення плавиковою кислотою

Це може бути свідченням того, що під час кристалізації відбуваються процеси коалесценції волокон боридної фази, оскільки волокна більш тугоплавкої боридної фази формуються в розплав евтектичного сплаву і проростають в напрямку від фронту кристалізації в розплав тривалий час, залишаючись у контакті через прошарок розплаву з більш дрібними волокнами з бориду титану, причому слід зазначити, що по габітусу кристалів боридної фази можна стверджувати, що вони є монокристалічними правильно ограненими. Окрім того, спостерігаються скупчення крупних у поперечному перетині кристалів бориду титану, розділених тонкими долі мікрона прошарками титанової матриці, що свідчить про можливість протікання коагуляції волокон, що відірвалися від фронту кристалізації і мігрують, пересуваються в розплавів евтектичного сплаву перед фронтом кристалізації. Особливо таким процесам може сприяти підігрівання розплаву електронним променем в кристалізаторі.

Мікроструктура сплаву в площині поперечного (рис. 3.7) і повздовжнього (рис. 3.9) перетину являє собою матрицю із титану з включеннями диборидної фази. Протяжність диборидної фази в повздовжньому напрямку в 50–100 разів перевищує протяжність фази бориду в поперечному перетині зливку. Це свідчить про формування витягнутих в напрямку руху фронту кристалізації включень боридної фази. Тобто, спрямоване саме армування в процесі кристалізації. Окрім

того, мікроструктура центральної частини зливку характеризується значно більшими за розмірами включеннями боридної фази як в повздовжньому, так і в поперечному перетинах, що може бути обумовлено підігріванням із поверхні розплаву і зменшенням швидкості кристалізації. Також у центральній частині в області додаткового підігрівання спостерігається збільшення розмірів диборидних включень, більш повне їх огранювання, і на мікроструктурах при помірних і малих збільшеннях спостерігається однофазна смугастість, тобто відсутність боридних включень у прошарку матричної фази з технічно чистого титану. На краю зливка така смугастість відсутня, але в поперечному перетині спостерігається розташування витягнутих включень вздовж фронту кристалізації, що може бути свідченням значно більш інтенсивного масопереносу за рахунок конвекційного перемішування розплаву, ніж за рахунок дифузії атомів бору, що відтісняються перед фронтом кристалізації внаслідок перерозподілу між твердою та рідинною фазами, і переносяться внаслідок дифузії в об'єм розплаву в напрямку перпендикулярному до фронту кристалізації та вздовж фронту кристалізації.

При цьому фаза TiB знаходиться у вигляді видовжених кристалів (волокон) довжиною 10–100 мкм та у перетині 2–5 мкм. Розорієнтація волокнистих включень боридної фази на 45–90 градусів відносно напрямку росту свідчить про відсутність плоского фронту кристалізації матричної фази. На мікроструктурах (рис. 3.8) добре спостерігається сегрегація домішок заліза у вигляді правильної близької до прямокутної форми в поперечному перетині та округленої в повздовжньому перетині зливку, що є свідченням прояву на вузьких ділянках комірчастого росту та формування не плоского фронту кристалізації зливку, що задовільно узгоджується з розташуванням боридних волокон по відношенню до фронту кристалізації відливки. Слід зазначити, що сегрегаційні ефекти в більшій мірі проявляються перед фронтом кристалізації боридної фази як в повздовжньому, так і в поперечному напрямках.

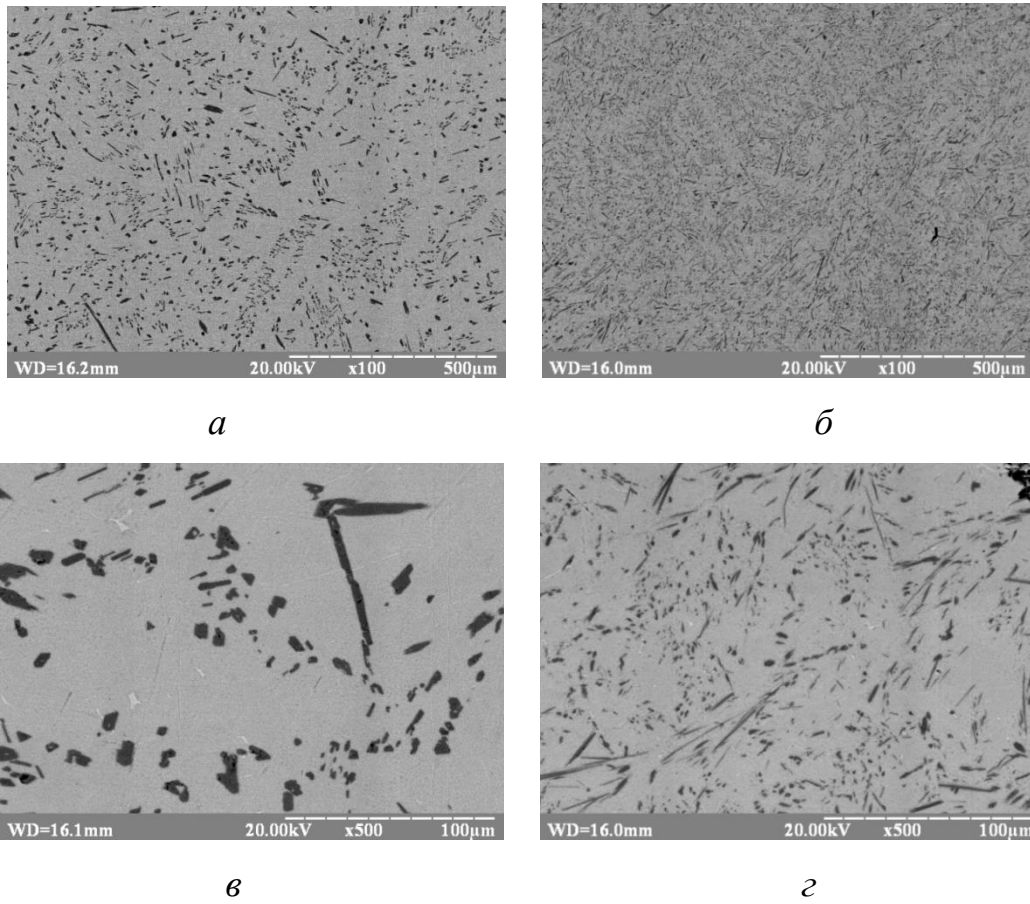


Рисунок 3.7 – Мікроструктура поперечного перетину в центрі (а,в) та на краю (б,г) зливку

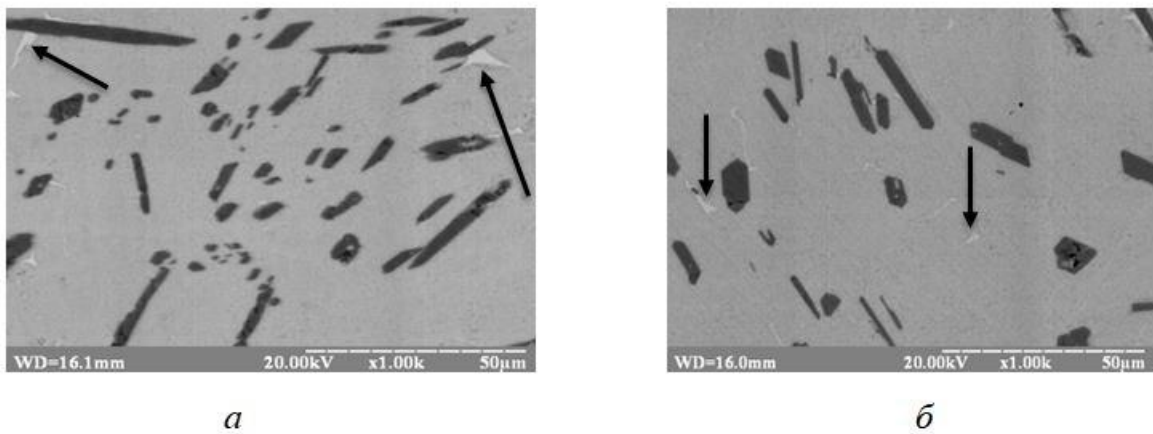


Рисунок 3.8 – Форма включень більш легкоплавкої фази на основі заліза в повздовжньому (а) та поперечному (б) перетинах зливку

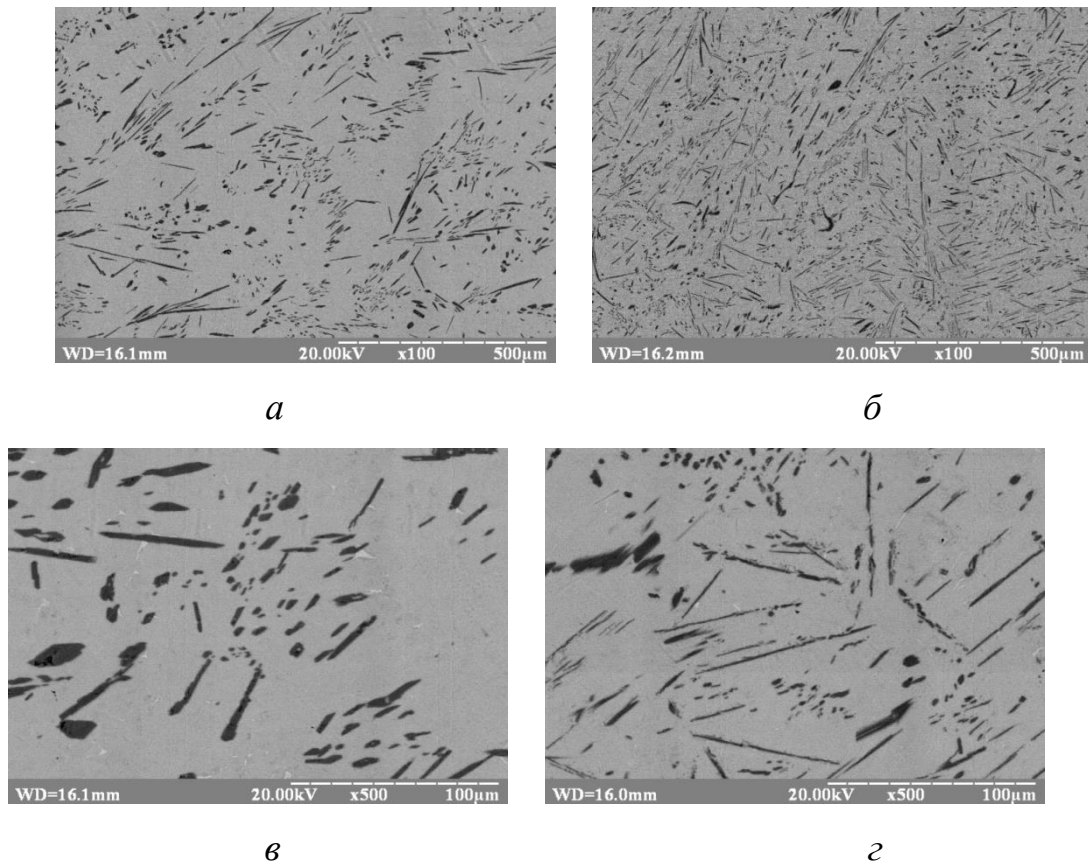


Рисунок 3.9 – Мікроструктура повздовжнього перетину в центрі (а, в) та на краю (б,г) зливку

Оскільки мікроскопічними дослідженнями показано, що розмір і форма диборидних включень залежить від місця розташування в сплаві, то хімічний склад в мікрооб'ємах залишається незмінним і відповідає евтектичному сплаву титан-борид титану.

За допомогою кількісної металографії визначали як змінюється кількість боридних включень на 100 мкм^2 (табл.3.2). Встановлено, що кількість включень боридної фази збільшується від центру до краю відливка (рис.3.10). При цьому спостерігається обернено пропорційна залежність між поперечним розміром фази ТіВ і кількістю включень.

Таблиця 3.2. Розрахунок кількості волокон по об'єму зливку

Сектор злитку	Сторона А, мм	Сторона Б, мм	Лінійка, мм	Лінійка, мкм	Сторона А, мкм	Сторона Б, мкм	Площа, мм ²	Кільк. волокон	Площа, мкм ²	Кільк. волокон на 100 мкм ²
Край 1	220	153	91	100	241,76	168,13	33660	832	40647,2	0,2046
Центр 1	220	153	91	100	241,76	168,13	33660	158	40647,2	0,0388
Центр 2	220	153	91	100	241,76	168,13	33660	71	40647,2	0,0174
Край 2	220	153	91	100	241,76	168,13	33660	423	40647,2	0,1040

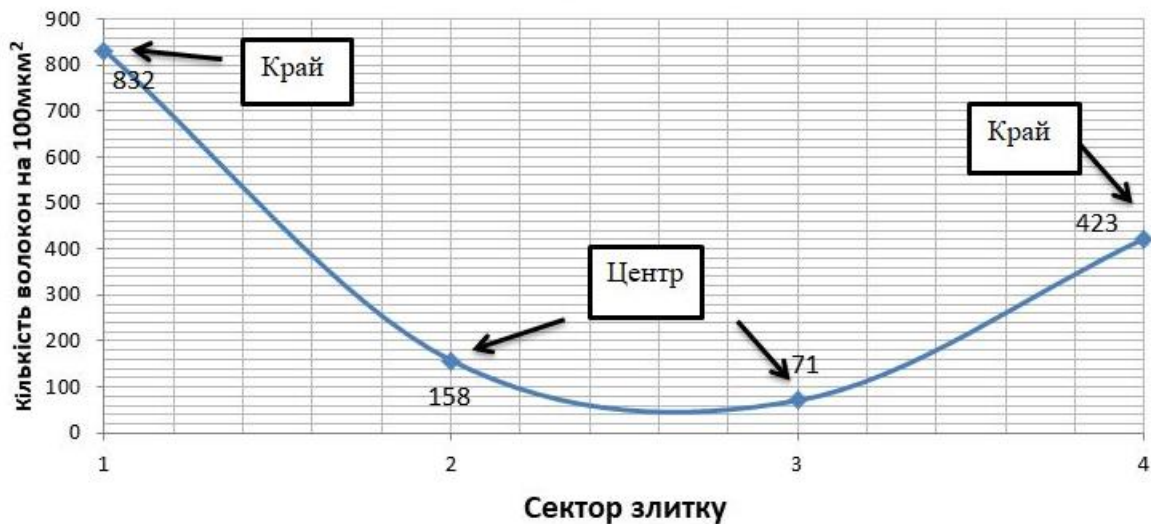


Рисунок 3.10. Графік розподілу кількості волокон по зливку

3.2 Висновки до розділу 3

Таким чином, встановлено що під час спрямованої кристалізації евтектичного сплаву титан-борид титану формується композит, що являє собою матрицю з технічно чистого титану та витягнутих в напрямку руху фронту кристалізації стрижневих включень із бориду титану.

– У процесі спрямованої кристалізації злитку діаметром 100 мм відбуваються процеси коалесценції включень боридної фази, що спричиняє збільшення поперечних розмірів і зменшення кількості включень боридної фази в

3–5 разів. Основною причиною коалісценції та полосатої неоднорідності мікроструктури може бути додатковий підігрів розплаву евтектичного сплаву з поверхні.

– Укрупнення зумовлює зменшення кількості включень із бориду титану майже на порядок в центральній частині зливку у порівнянні з периферійною унаслідок неоднорідності температурного поля в розплаві та на фронті кристалізації зливку.

РОЗДІЛ 4

КІНЕТИКА ПРОЦЕСУ ФОРМУВАННЯ МІКРОСТРУКТУРИ СПЛАВІВ Ті-ТіВ ПІД ЧАС КРИСТАЛІЗАЦІЇ ІЗ РОЗПЛАВУ

4.1 Вплив швидкості кристалізації на мікроструктуру та властивості сплаву Ті-ТіВ

Під час кристалізації зливку з поперечним діаметром 100 мм із сплаву Ті-ТіВ в умовах електроннопроменевого нагрівання показано [67], що теплові умови і, перш за все, температура розплаву переважно впливають на розмір і кількість включень, однорідність розподілу кількості включень по об'єму кристалу. Більша кількість включень у прошарках зливку, що прилягають до кристалізатора обумовлена як більшою швидкістю, так і більшим температурним градієнтом, як у кристалі, так і в розплаві. Зонна плавка дозволяє досить просто регулювати швидкість кристалізації шляхом пересування індуктора, або іншого джерела нагрівання зони розплаву вздовж вихідної заготовки [66–71]. Тому для з'ясування впливу швидкості кристалізації розплаву евтектичного квазібінарного сплаву на кількість, морфологію та однорідність розподілу включень бориду титану досліджували кінетику процесу кристалізації розплаву в умовах зонної плавки порошкових матеріалів.

Як вихідні матеріали використовувалися порошки титану з середнім розміром 1 мкм та дибориду титану з середнім розміром частинок 5 мкм. Вихідні матеріали взяті в кількостях, які відповідають евтектичному складу сплаву Ti-TiB діаграми стану Ti-B (94,7 % Ti і 5,3 % TiB₂), замішувались шляхом протирання через сито і пресувались у довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 144 мм на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі (рис. 4.1). Пресуванням до упору виготовлялися заготовки з середньою пористістю 40–45 %.

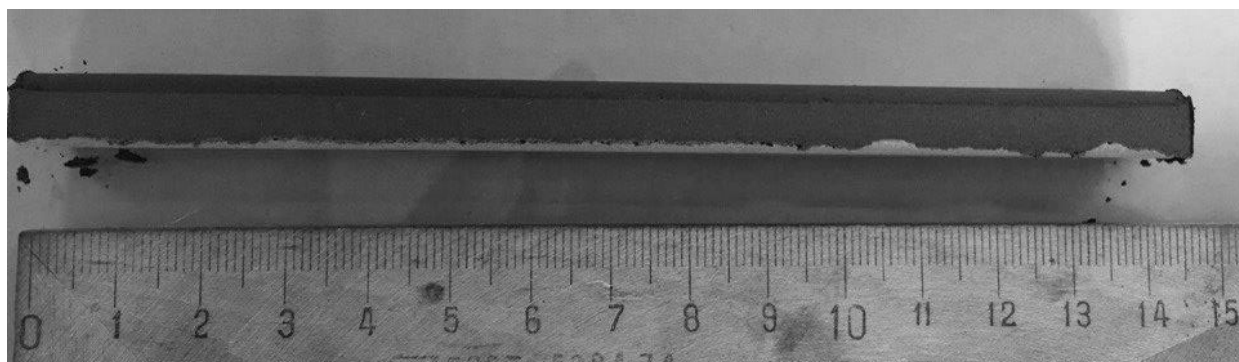


Рисунок 4.1. Пресовка із порошку Ti та TiB після випресовки

Безтигельна зонна плавка (БЗП)

Вирощування кристалів проводилося в індукційній високочастотній установці «Кристал 206» у кільцевому індукторі.

Після появи розплавленої зони, пресовка з затравкою переміщалась відносно індуктора зі швидкістю 1–4 мм/хв. (рис. 4.2). Температура розплаву та кристалу контролювалася за допомогою пірометра «Промінь».

Після БЗП спрямовано закристалізований композит Ti-TiB₂ розрізали на електроерозійному станку вздовж та впоперек і готували шліфи площин поперечного та повздовжнього перетину.

Хімічний склад контролювався рентгенофлюорисцентним методом на приладі «EXPERT 3L» (табл. 4.1). Вміст основної маси домішок у кристалі евтектичного сплаву суттєво не змінюється в залежності від швидкості кристалізації. Найбільші зміни спостерігаються тільки у вмісті заліза, що зумовлено достатньо великим його вмістом у вихідній титановій губці, що застосовувалася для виготовлення сплаву, а також сегрегаційними ефектами на

фронті росту евтектичного сплаву. Домішки заліза відтісняються в розплав і накопичуються в зоні розплаву та переходять у кристал у більших кількостях у міру збільшення швидкості кристалізації та збільшення долі перекристалізованої заготовки. Аналогічно дещо збільшується і вміст кремнію, нікелю та хрому.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.3), титанова матриця композиційного матеріалу складається переважно з фази альфа-титану, причому в міру того, як збільшується швидкість кристалізації області когерентного розсіювання як α -Ti, так і фази TiV зменшуються, що добре узгоджується з даними кількісної металографії.

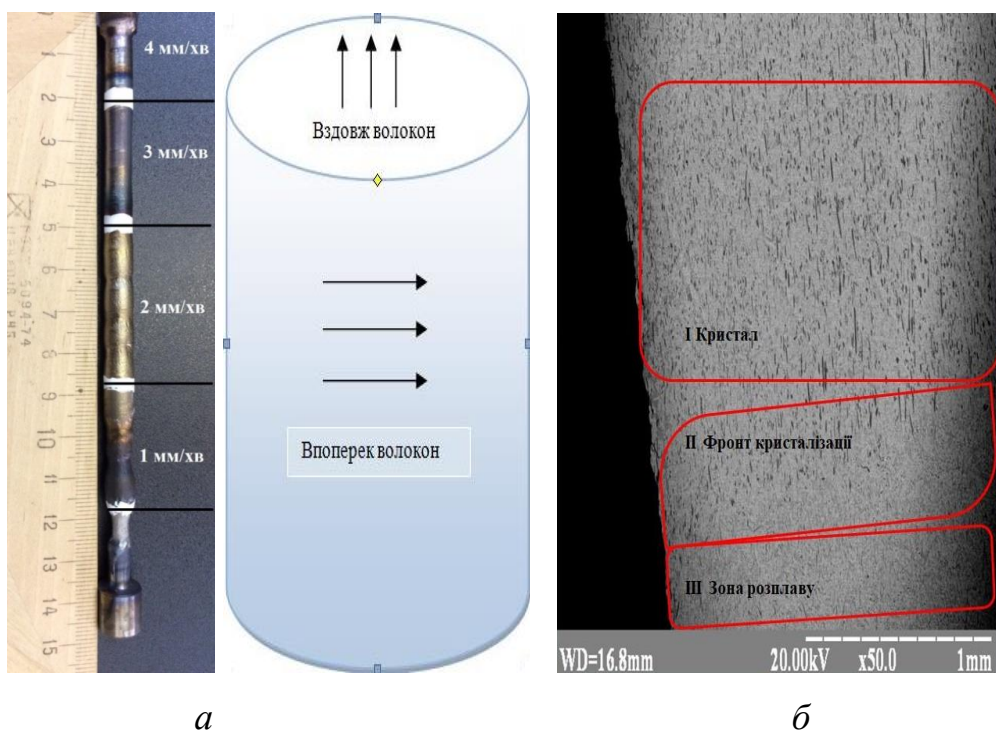


Рисунок 4.2. – Вплив швидкості кристалізації в умовах зонної плавки порошкової заготовки на форму і розміри кристалу сплаву Ti-TiV (а) та мікроструктуру зони розплаву, що рухалася зі швидкістю 4 мм /хв. (б)

Таблиця 4.1. Вплив швидкості кристалізації на вміст домішок в кристалі евтектичного сплаву Ti-TiB

№ Зразка/Ел емент	Масова доля у відсотках											
	Mo	Zr	Si	Fe	Cr	S	Ni	Cu	Zn	Nb	Pb	Ti
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1мм/хв	0.01	0.008	0.066	0.093	–	0.02	0.02	0.02	0.009	0.03	0.01	99.7
2мм/ хв	0.01	0.009	0.067	0.30 2	–	0.04 3	0.1	0.00 7	0.00 7	0.03 7	0.0 29	99.3 89
3мм/ хв	0.014	0.008	0.079	0.21 9	0.07 6		0.05 9	0.00 9	0.00 8	0.03 5	0.0 21	99.4 73
4мм/ хв	0.010	0.008	0.097	0.23 0	0.08 5	0.03	0.07 3			0.03 8	0.0 83	99.3 48
ТГ–90	–	0.004	0.008	0.05	–	–	0.03 5	–	–	0.00 3	–	99.9
TiB ₂	0.155	0.496	0.124	0.32 4	0.18 1					0.03		99.4 86

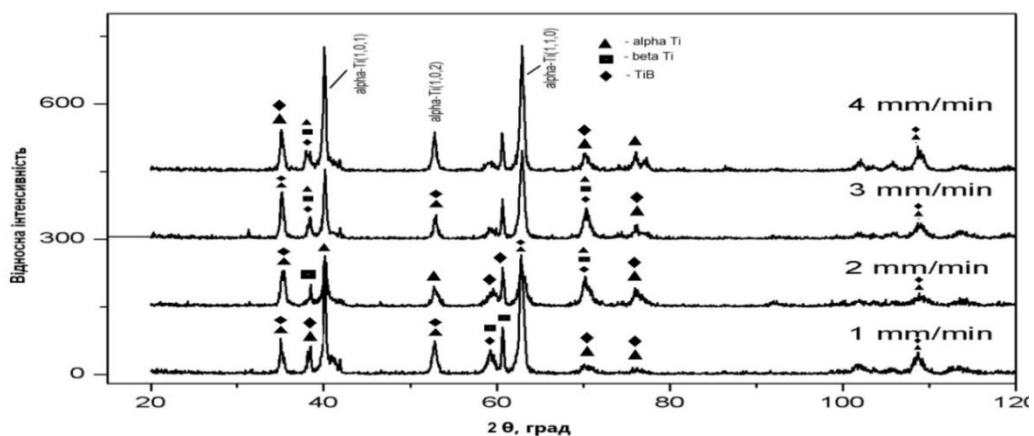


Рисунок 4.3 – Рентгенограма сплаву Ti-TiB після БЗП при швидкості кристалізації: 1 мм/хв., 2 мм/хв., 3 мм/хв., 4 мм/хв

Як показано на (рис.4.2 *a*) розмір кристалу евтектичного сплаву Ti-TiB практично не змінюється в міру того, як збільшується швидкість кристалізації. Оскільки фронт кристалізації (рис.4.2 *б*) практично зберігається плоским, то можна стверджувати, що переважно відведення теплоти кристалізації і формування температурного градієнта в кристалі відбувається за рахунок теплопровідності кристалу. Незначне викривлення площини фронту кристалізації в бік розплаву на поверхні кристалу свідчить про збільшення тепловідведення через бокову поверхню, що призводить до формування прошарку з більш дрібними включеннями темної за кольором фази, яка за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, відповідає складу монобориду титану [67].

Боридні включення, як у прошарку, що формується на краю кристалу, так і в центральній його частині переважно витягнуті вздовж напрямку росту кристалу. Але в мікрооб'ємах спостерігається дещо більша розорієнтація. При чому в центральній області розорієнтація в мікрооб'ємах більша, ніж у прошарку на поверхні. Це може бути пов'язано з тим, що фронт матричної фази із титану під час кристалізації має виступи і впадини (рис.4.2 *б (II)*), які спричиняють зародження боридних включень на поверхнях, розташованих під кутом до напрямку кристалізації і повздовжньої вісі кристалу, а також зі зміною концентрації атомів бору в розплаві поблизу впадин і виступів на фронті кристалізації. При цьому розмір включень у кристалі (рис.4.2 *б (I)*) значно більший, ніж в закристалізованій під час швидкого охолодження зоні розплаву (рис.4.2 *б (III)*), що може бути свідченням того, що включення із бориду титану виступають над поверхнею фронту кристалізації і збільшують свій поперечний розмір через перенесення атомів бору вздовж фронту кристалізації як внаслідок дифузії, так і конвективного перемішування розплаву.

Аналіз мікроструктури кристалу сплаву в поперечному до напрямку вирощування перетині свідчить про те, що в міру того, як зростає швидкість кристалізації в поверхневому прошарку, формуються більш дрібні включення із бориду титану, ніж у центральній частині кристалу (рис.4.4). При цьому в міру того, як збільшується швидкість кристалізації збільшується витягнутість

включень бориду титану по всьому об'єму кристалу (рис.4.5). Кількість включень, навіть чисто якісно, більша в області поверхневого прошарку в порівнянні з центральною частиною кристалу (рис.4.5–4.6).

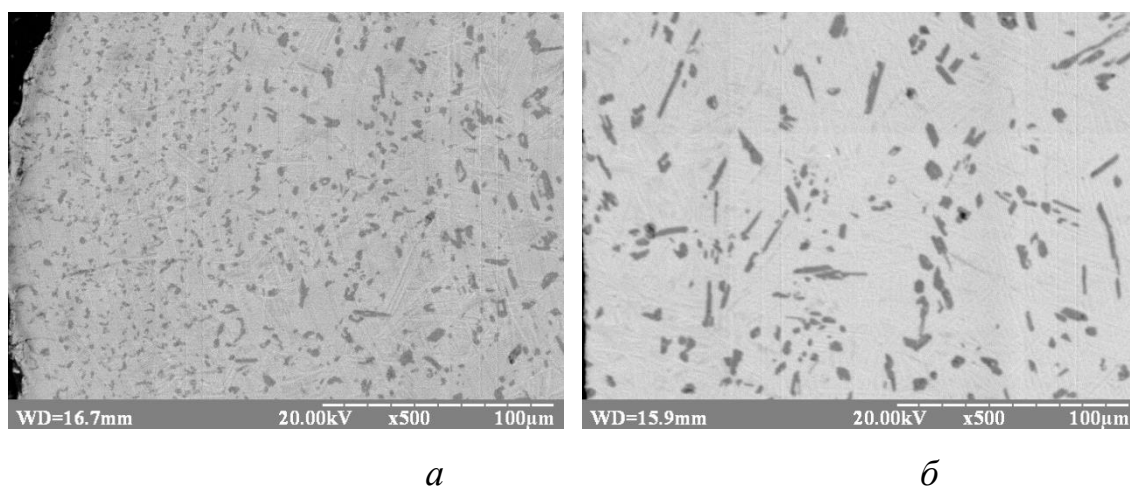


Рисунок 4.4 – Мікроструктура поверхневого прошарку в площині продольного перетину кристалу Ti-TiB, закристалізованого в умовах зонної плавки зі швидкістю: *a* – 1 мм/хв; *б* – 4 мм/хв

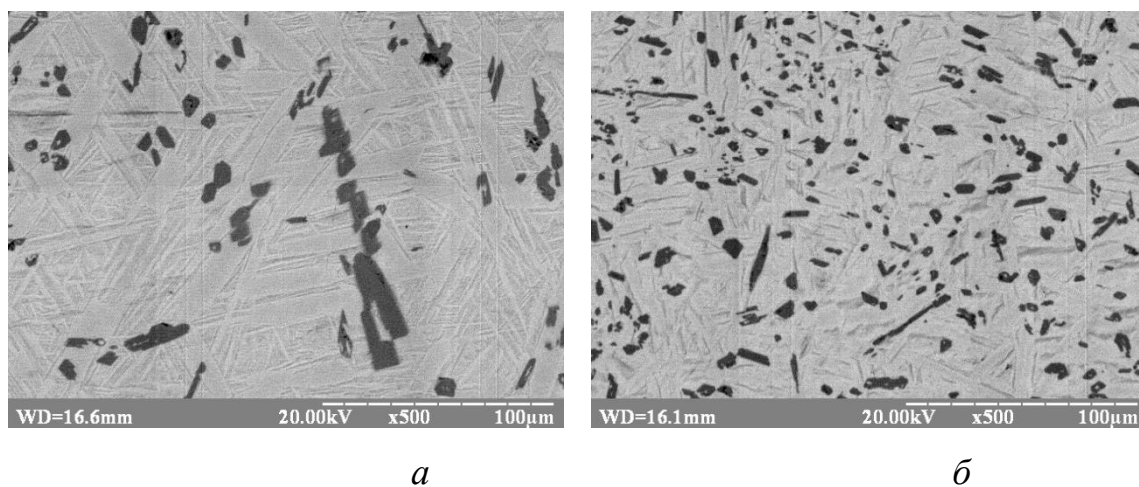


Рисунок 4.5 – Мікроструктура продольного перетину центральної частини кристалу із евтектичного сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом БЗП із швидкістю пересування зони: *a* – 1 мм/хв; *б* – 4 мм/хв

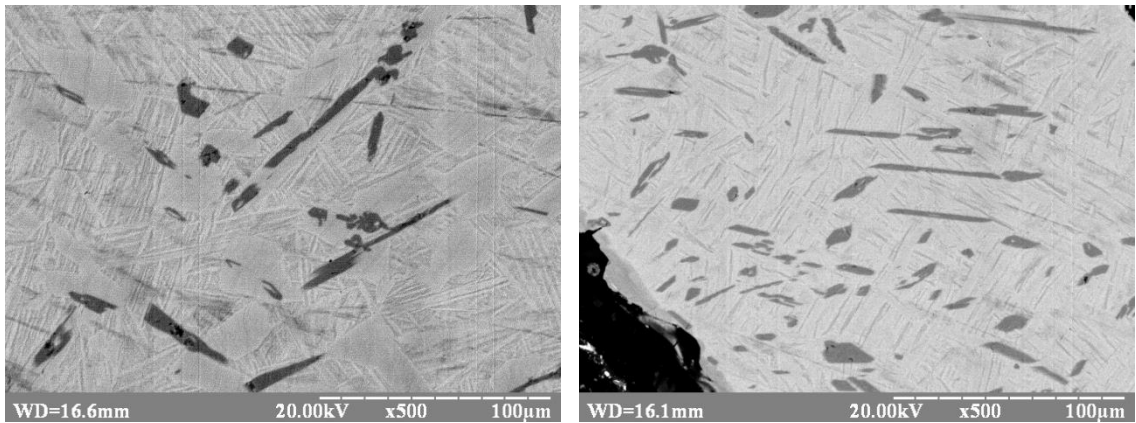
*a**б*

Рисунок 4.6 – Мікроструктура поперечного перетину в боковій частині кристалу із евтектичного сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом БЗП зі швидкістю пересування зони розплаву: *a* – 1 мм/хв; *б* – 4 мм/хв

Оскільки включення розорієнтовані як щодо одне одного, так і щодо напрямку росту кристалу, то виявлення їх геометричних розмірів досить складна задача. Тому надалі підраховували кількість включень боридної фази в повздовжньому та поперечному напрямках. Встановлено, що в площині повздовжнього перетину кристалу по мірі збільшення швидкості кристалізації кількість диборидних волокон зменшується, а їх розмір збільшується (рис. 4.4–4.9). У центральній же частині розмір включень закономірно зменшується, а їх кількість збільшується (рис.4.7), що може бути пов'язано із більш інтенсивним перемішуванням розплаву в тонкому прошарку за рахунок індукційного нагрівання. Відповідно доставка атомів бору до поверхні кристалізації боридних включень інтенсифікується примусовим перемішуванням, тоді як в центральній частині зона розплаву перемішується менш інтенсивно, і формування включень дибориду відбувається внаслідок дифузійного перенесення атомів. З підвищенням швидкості руху зони розплаву збільшується швидкість пересування фронту кристалізації в напрямку розплаву на фронті кристалізації, що скорочує час дифузійного перенесення атомів бору вздовж фронту плавлення і спричиняє збільшення кількості та зменшення розмірів включень боридної фази, збільшення витягнутості включень (рис. 4.7).

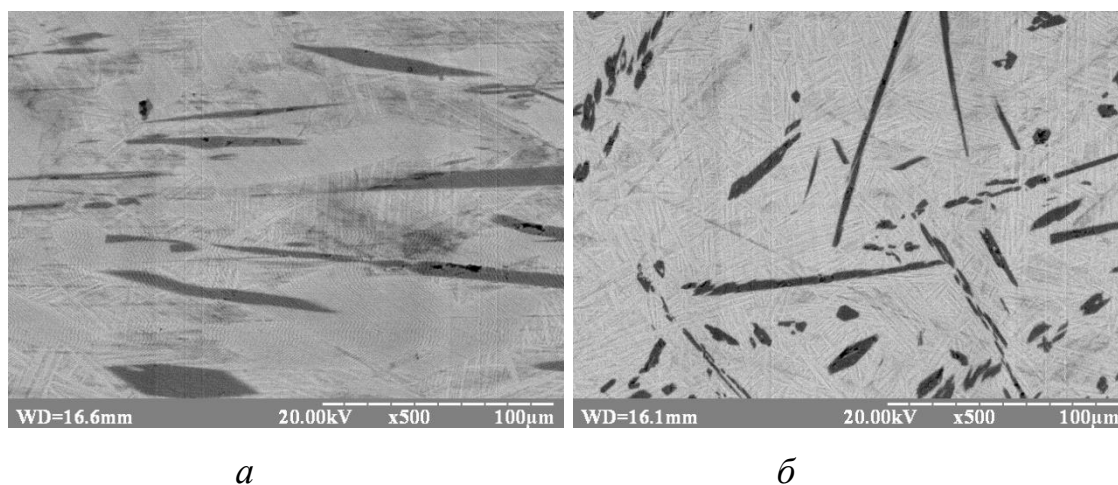


Рисунок 4.7 – Мікроструктура в площині поперечного перетину центральної частини кристалу із евтектичного сплаву Ті-ТіВ, отриманого шляхом БЗП зі швидкістю пересування зони розплаву: *a* – 1 мм/хв; *б* – 4 мм/хв

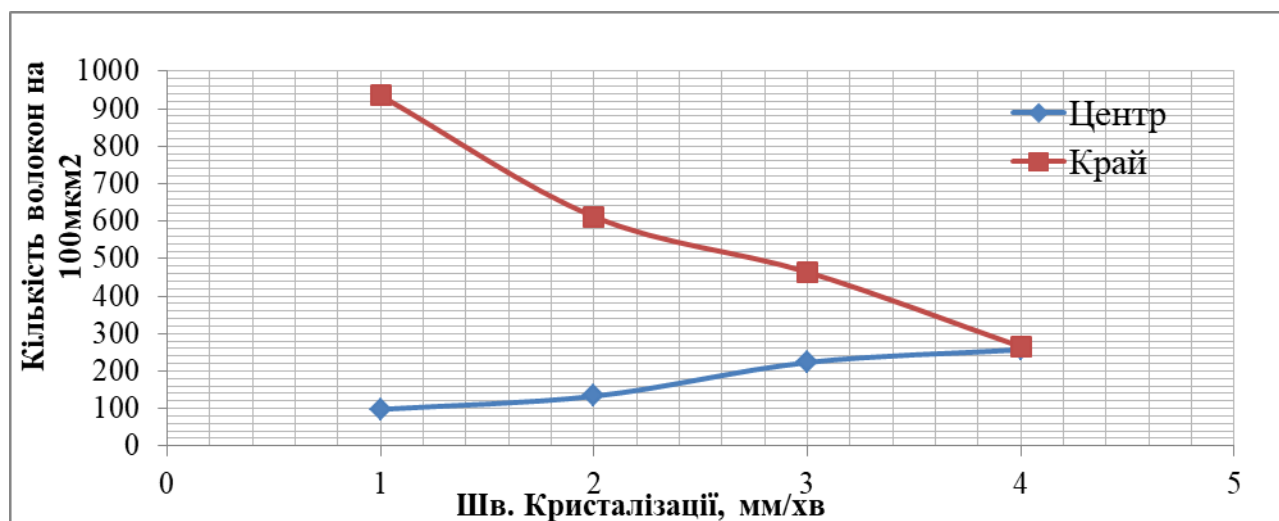


Рисунок 4.8 – Вплив швидкості кристалізації сплаву Ті-ТіВ на кількість включень із бориду титану в площині повздовжнього перетину центральної та близької до бокової поверхні частини кристалу

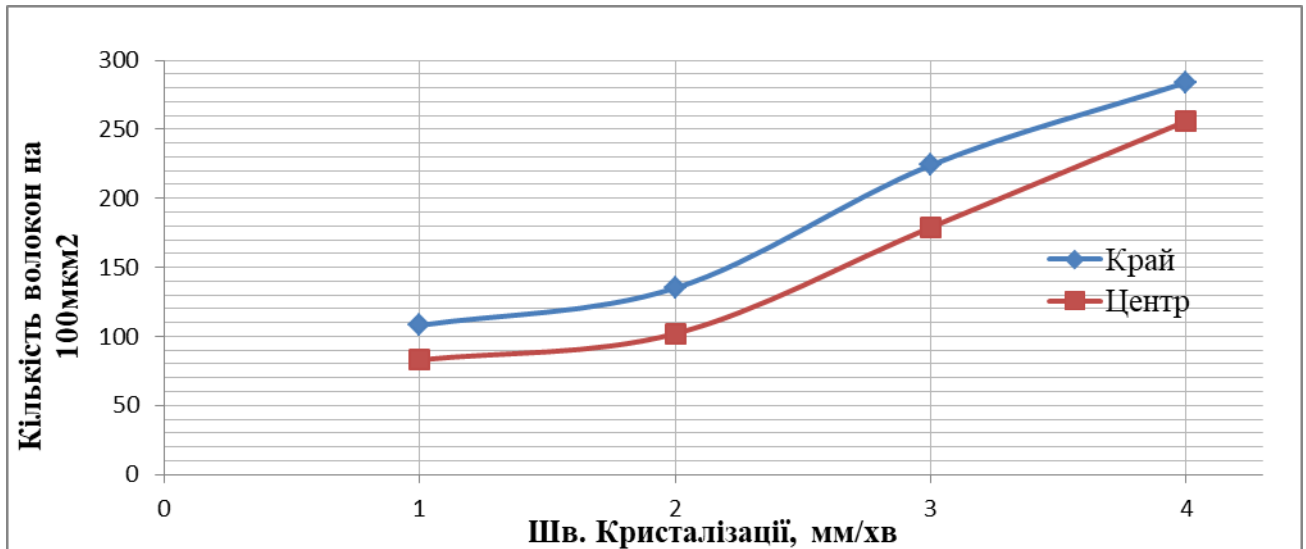


Рисунок 4.9 – Вплив швидкості кристалізації на кількість включень бориду титану в площині поперечного перетину в кристалі сплаву Ti-TiB

4.2 Формування мікроструктури і фізико-механічних властивостей в умовах надшвидкісного охолодження розплаву

Для підтвердження впливу температурного градієнта в кристалі на кількість та розмір включень, проводили надшвидкісне охолодження розплаву сформованого електронним променем на поверхні пластини із попередньо закристалізованого евтектичного сплаву Ti-TiB. Для значного збільшення температурного градієнта на фронті кристалізації, плавці піддавали пластину товщиною 2 мм із спрямовано закристалізованого із розплаву та прокатаного кристалу евтектичного сплаву. Пластину розміщали на масивній мідній підкладці, що забезпечувало прогрівання основи не більше 100 °С. Нагрівання проводили пучком 200 мкм у діаметрі. Потужність пучка електронів змінювалась (табл.4.2) від 4 мА до 10 мА, а швидкість переміщення променя складала 2 мм/с, що давало змогу формувати прошарок розплаву на поверхні пластини із евтектичного сплаву (рис. 4.10).

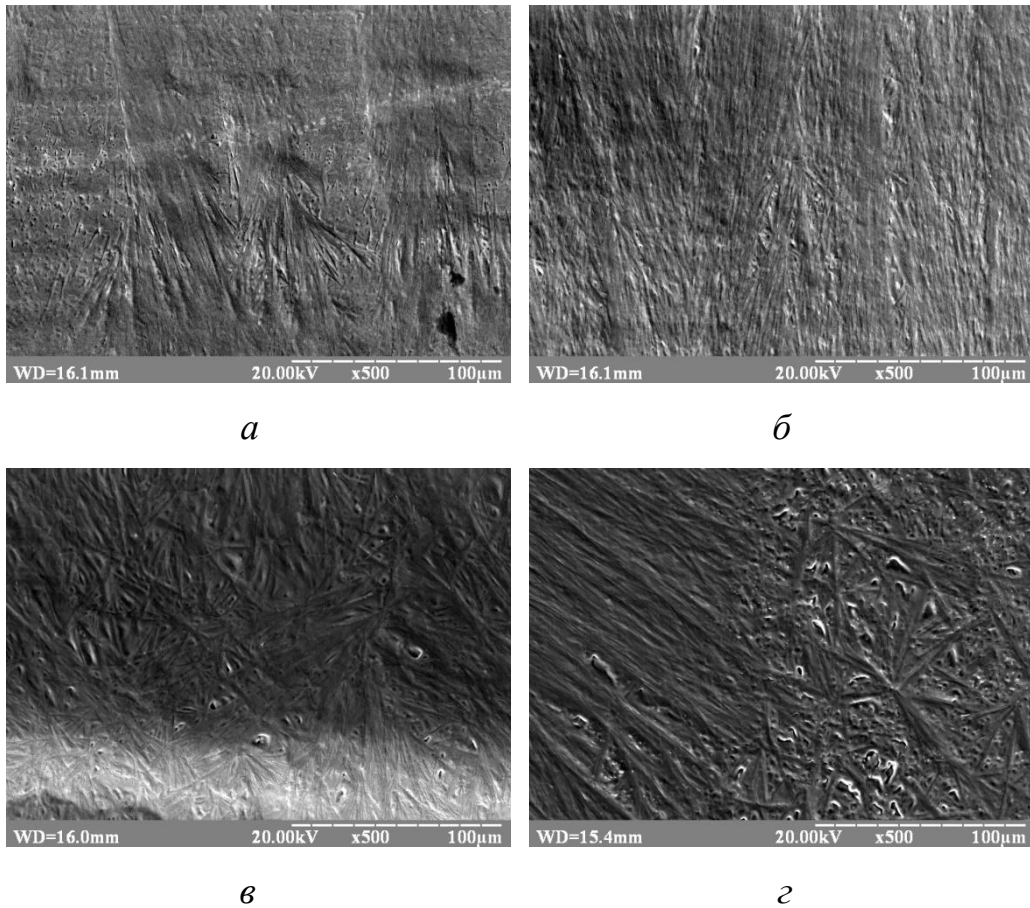


Рисунок 4.10 – Мікроструктура поверхні сплаву Ti-TiB, оплавленого на установці СВ-112 силою струму: *a* – 4, *б* – 6, *в* – 8, *г* – 10 мА

Після чого із пластини було виготовлено шліф для визначення глибини проплавлення променя та характеристики мікроструктури. Як показано на рис. 4.11, мікроструктура поверхні оплавленої поверхні сплаву не залежить від потужності променя. При мінімальній потужності не повністю проплавляється поверхня, спостерігаються полоси проплавленого і не проплавленого матеріалу. У міру того, як збільшується потужність, поверхня стає рельєфною і спостерігається волокнистий характер.

У поперечному перетині (рис. 4.11) спостерігається волокниста структура, причому в міру того, як збільшується потужність – довжина диборидних волокон зростає так само, збільшується величина гостроти їх кінців. Волокна витягуються в напрямку поверхні оплавлення, тобто в напрямку переважного тепловідведення, в об'ємі пластини. Підвищення потужності променя збільшує температуру

розплавленого прошарку і його товщини, а тому під час кристалізації реалізуються менші величини переохолодження, оскільки тепловідведення визначається переважно теплопровідністю матеріалу пластини, і в усіх випадках однакова. Через зменшення величини теплового переохолодження зменшується кількість зародків боридної фази, що сприяє росту більш витягнутих волокон.

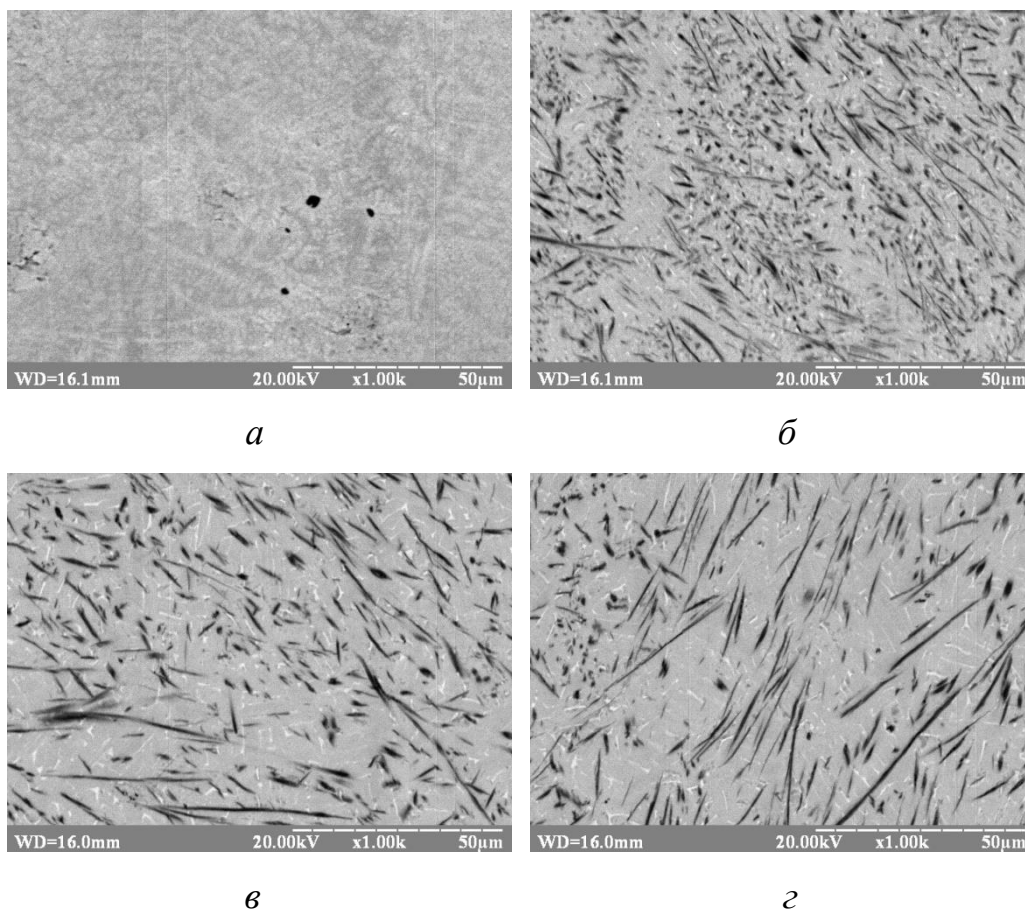


Рисунок 4.11 – Мікроструктура поперечного перерізу сплаву Ti-TiB, проплавленого на установці СВ-112, із силою струму: *a* – 4, *б* – 6, *в* – 8, *г* – 10 мА

Пластину разом з підкладкою з міді переміщували зі швидкістю 4 мм/хв., що приводило до розплавлення матеріалу пластини із сплаву Ti-TiB у вузькій зоні та наступної кристалізації в умовах інтенсивного тепловідведення. Таке переплавлення дозволило збільшити температурний градієнт приблизно 2 рази в порівнянні із зонною індукційною плавкою.

За даними кількісної металографії (табл.4.2) кількість включень збільшилась у 40 разів, при цьому розмір включень склав менше 1 мкм у діаметрі, що майже на порядок менше за розміри боридних включень у сплавах спрямовано закристалізованих в умовах індукційної зонної плавки.

Таблиця 4.2. Потужність електронно-променевого оплавлення та кількість і розмір волокон

	Сила струму			
	4 мА	6 мА	8 мА	10 мА
Довжина, мкм	менше 2 мкм	3–20 мкм	2–22 мкм	2–16мкм
Діаметр, мкм	–	0,38–1,58 мкм	0,66–1,51 мкм	0,37–1,067 мкм
Кількість волокон на 100мкм ² /шт	–	1600	1200	2100

4.3 Висновки до розділу 4

Отже, в результаті дослідження кінетики процесу спрямованої кристалізації розплаву евтектичного сплаву встановлено вплив швидкості кристалізації на розмір, морфологію та кількість включень із надтвердого бориду титану.

– Доведено, що збільшення температурного градієнта в кристалі та на фронті кристалізації в два рази призводить до зменшення діаметра та кількості включень із бориду титану на порядок.

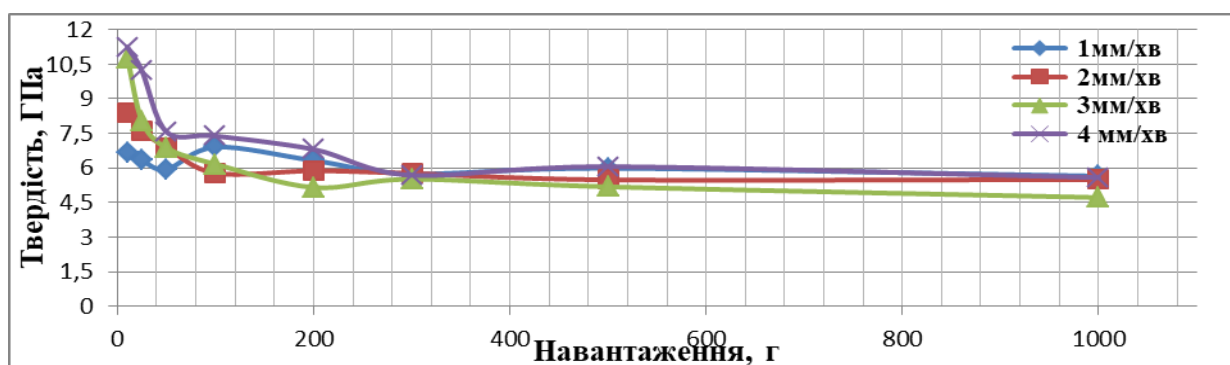
– На основі отриманих даних можна дійти висновку, що найбільші швидкості охолодження та температурні градієнти в кристалічній фазі та на фронті кристалізації можуть реалізуватися під час отримання евтектичного сплаву у вигляді порошку шляхом диспергування розплаву. Тому порошкова технологія є найбільш ефективною для виготовлення армованих металокерамічних матеріалів і, перш за все, сплавів титану армованих боридом титану.

РОЗДІЛ 5

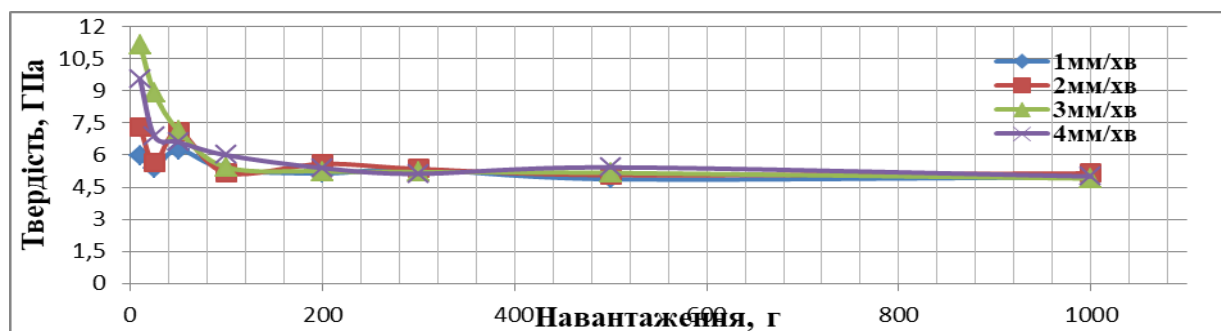
ВЗАЄМОЗ'ЯЗОК МІЖ МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ ТА
МІКРОСТРУКТУРОЮ АРМОВАНОГО ТИТАНУ

5.1 Механізм підвищення твердості сплаву Ti-TiB

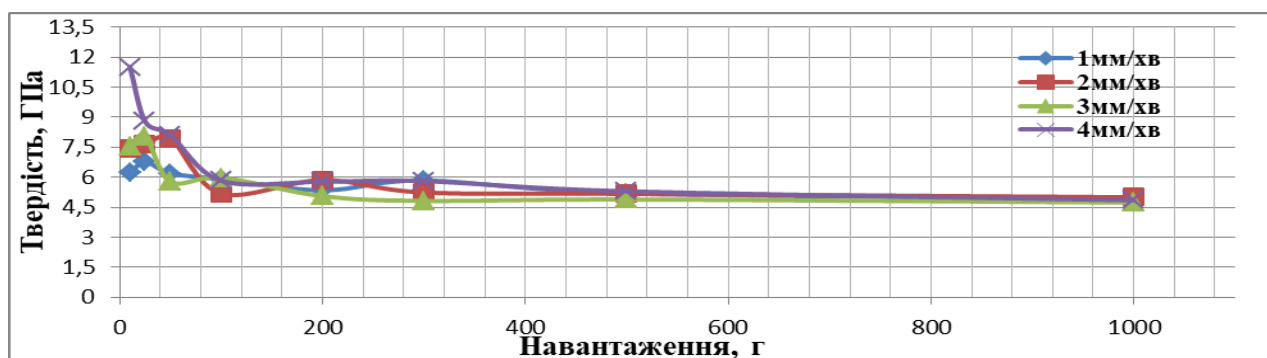
Однією із фізичних величин, що характеризує мікроструктуру сплавів є мікротвердість. Вимірювання мікротвердості для композитів потребує визначення об'єму, що знаходиться під індентором і характеризує матеріал, а не окрему фазу. Для визначення такого об'єму проводили вимірювання мікротвердості кристалів евтектичних сплавів залежно від навантаження (рис. 5.1–5.3) як вздовж, так і впоперек до напрямку розташування включень боридної фази.



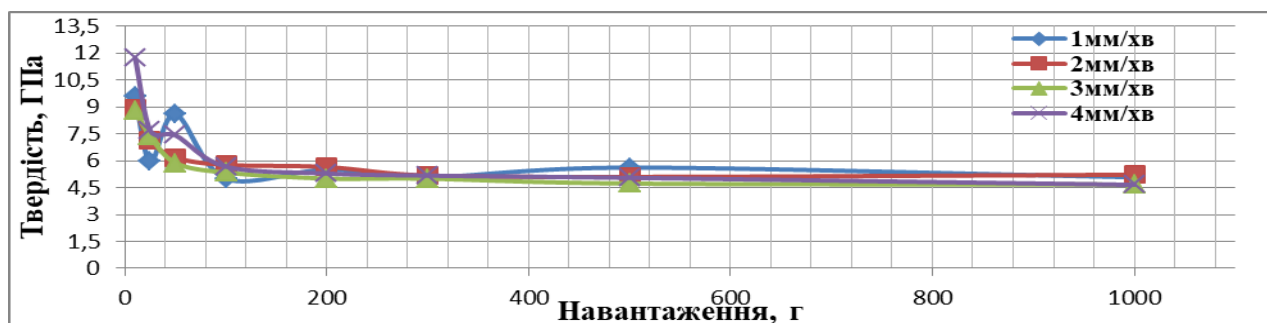
а



б



б



в

Рисунок 5.2 – Графік залежності мікротвердості сплаву Ti-TiB при БЗП із різною швидкістю кристалізації в різних частинах кристалу: а – вздовж краю, б – вздовж центру, в – впоперек центру, г – впоперек краю

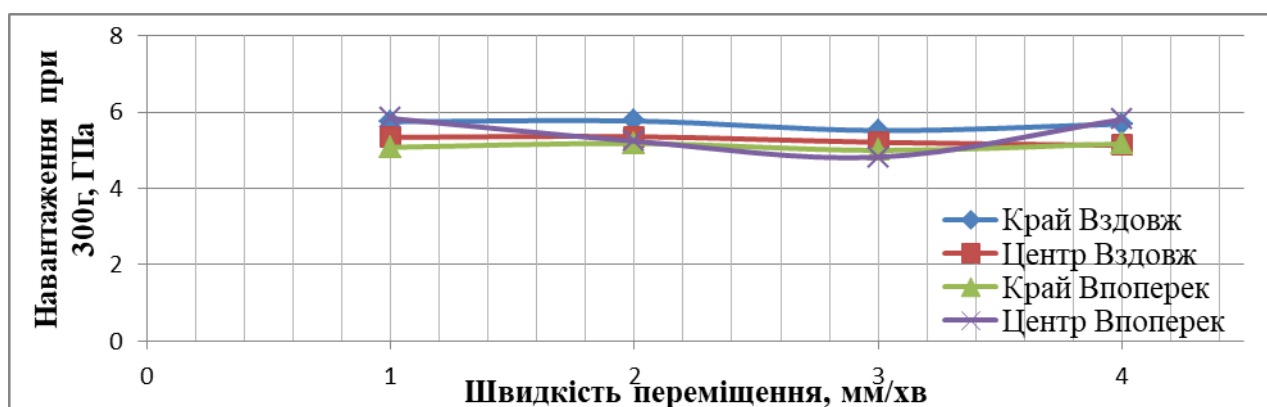


Рисунок 5.3 – Зміна мікротвердості в площині поперечного та повздовжнього перетину кристалу спрямовано закристалізованого сплаву Ti-TiB в залежності від швидкості кристалізації

Також була виміряна мікротвердість оплавленого електронним променем композиту Ti-TiB (рис. 5.4–5.5). Вимірювання проводилося від основи і до зони проплавленого композиту.

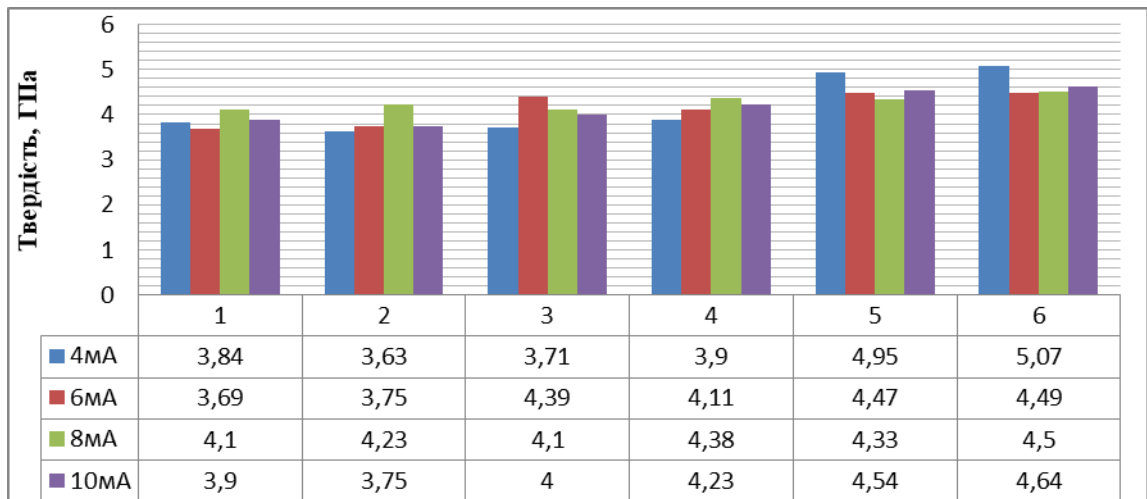


Рисунок 5.4 – Гістограма мікротвердості сплаву Ti-TiB, проплавленого впоперек із різною силою току: 4, 6, 8, 10 мА при навантаженні 300 гр

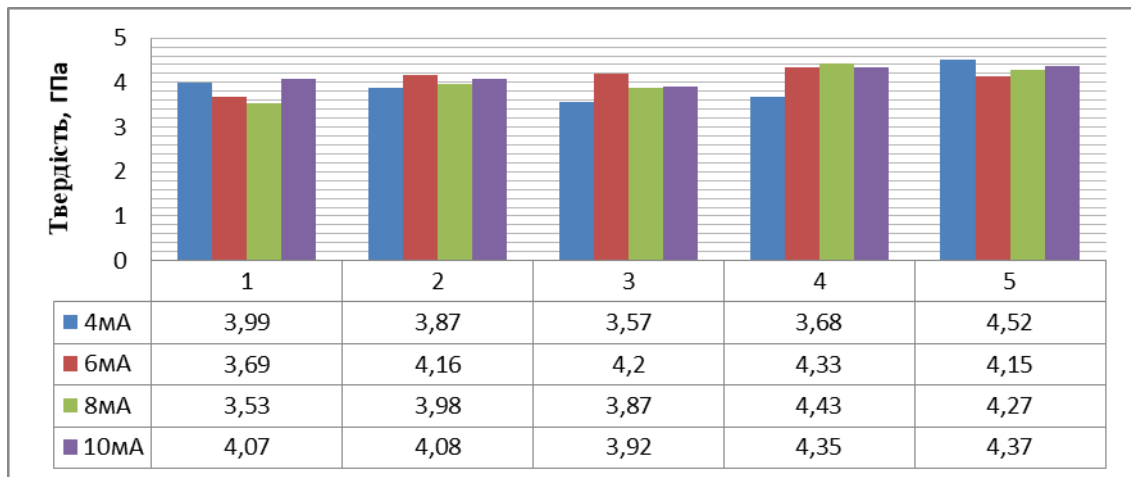


Рисунок 5.5 – Гістограма мікротвердості сплаву Ti-TiB, проплавленого впоперек із різною силою току: 4, 6, 8, 10 мА при навантаженні 500 гр

Вимірювання мікротвердості при мінімальних навантаженнях показали, що твердість на спрямовано-закристалізованих сплавах змінюється в широких межах. Оскільки волокна із монобориду титану мають вищу твердість, то неоднорідність твердості по об'єму кристалу може бути через те, що під індентор потрапляє різна кількість надтвердих волокон.

Встановлено, що інтегральна мікротвердість композиту Ti-TiB практично не залежить від розміру боридних включень, а переважно визначається їх об'ємною долею в кристалі композиту та навантаженням на індентор. Величина твердості

набуває сталих значень, що характеризують композиційний матеріал при навантаженнях на індентор 300 гр.

5.2 Вплив структурно-геометричних параметрів фазових складових на механічні характеристики сплаву Ti-TiB

У роботах по дослідженню механічних властивостей природніх композитів, отриманих шляхом кристалізації розплавів евтектичних квазібінарних сплавів [72–83], доведено, що при постійній об'ємній долі фази, що кристалізується у вигляді стрижневих включень, механічні властивості і, перш за все, міцність композиту на порядок може змінюватися (від 200 МПа до 1,5–2 ГПа) внаслідок зменшення діаметра та збільшення кількості. Врахування сил тертя, що виникають між волокнами та матрицею під час механічного навантаження, показали, що міцність волокон із мінімальним поперечним перетином меншим за 0.3 мкм складає близько 15–10% від величини модуля пружності, що наближається до теоретичної міцності матеріалу волокон, зумовлених міцністю міжатомного зв'язку. У системі Ti-TiB структура евтектичного сплаву закристалізованого із розплаву також являє собою матрицю з титану, пронизану волокнами із бориду титану [73], розмір яких змінюється залежно від умов кристалізації при постійній об'ємній долі [74–78]. Відмінність структури евтектичного сплаву Ti-TiB полягає в тому, що металева матриця із титану пластична на відміну від керамічних композитів, у яких і матриця, і волокна можуть проявляти тільки мікропластичність за нормальних умов випробувань.

Тому метою роботи є дослідження впливу кількості та розміру включень із бориду титану на міцність та пластичність кристалів евтектичного сплаву системи Ti-TiB, оскільки встановлені закономірності дадуть змогу з'ясувати вплив природи матричної фази та розміру волокон на міцність композиційних спрямовано закристалізованих евтектичних сплавів.

Зразки для випробувань вирізалися зі зливку діаметром 100 мм та висотою

150 мм закристалізованого в умовах електронно-променевого переплавлення [73]. Кількість включень у центральній частині та на периферії зливку відрізнялася в 4–10 разів. Відповідно і розмір включень, і перш за все, їх діаметр змінювалися в стільки ж разів за умови приблизно однакової їх довжини. Випробування на розтягування проводилися на сервогідравлічній випробувальній машині «MTS 318.25», максимальне зусилля 250 kN на короткочасне розтягнення із швидкістю деформації 2 мм/хв, 0,6 мм/хв та 0,2 мм/хв.

Поверхня зламів вивчалася за допомогою оптичного мікроскопа та скануючого електронного мікроскопа «РЭМ–106».

Встановлено, що з підвищенням швидкості деформування при однакових структурно-геометричних характеристиках композиту величина міцності зростає (табл.5.1).

Таблиця 5.1. Вплив швидкості деформації на механічні характеристики композиту Ti-TiB

	№	Діаметр, мм ²	Площа, мм ²	Швидкість деформації,	P, Н	σ_b , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	Кількість волокон,
центр	1.1	2,97	6,92	2	5041	728	658,9	≈ 423
	1.2	2,98	6,97	2	5425	778	752,9	
	2.1	2,98	6,97	0,6	5052	725	700,7	
	2.2	3	7,07	0,6	5148	729	698,5	
	3.1	2,98	6,97	0,2	5026	721	667,5	≈ 71
	3.2	3	7,07	0,2	4773	676	669,3	
	3.3	2,98	6,97	0,2	4884	701	657,6	
центр	4.1	3,98	12,43	0,2	8892	715	670,9	≈ 158
	4.2	3,97	12,37	0,2	8910	720	678	
	4.3	3,99	12,50	0,2	9155	733	674,6	
край	6.1	4	12,56	2	9431	751	727,7	≈ 832

Більш високі значення міцності та межі пластичності спостерігаються у сплавів з більшою кількістю включень із бориду титану (зразки 1.1, 1.2). На відміну від керамічних композитів [79], у яких збільшення кількості волокон вдвічі сприяє збільшенню в 4 рази міцності та на 30 % твердості, в композитах із металевою титановою матрицею збільшення міцності спостерігається на 10–20 % при збільшенні кількості включень в 4–10 разів (табл.5.1).

Діаграма «напруження-деформація» практично має однаковий вигляд (рис. 5.6–5.10). На діаграмі напруження деформація спостерігається, незалежно від швидкості деформування та кількості включень, 4 характерні ділянки. На першій (рис. 1) нахил кривої найменший і відповідає пружній деформації титану VT1-0. На другому – збільшення нахилу, причому для кожного зразка початок збільшення нахилу відбувається при різному ступені відносної деформації. Це може бути через пружну та мікропластичну деформацію в результаті взаємодії матриці та волокон із дибориду титану. На третій ділянці напруження приймають волокна, у яких модуль пружності приблизно в 4 рази більший, тому і нахил кривої до вісі деформування збільшується приблизно в 4 рази. Як руйнування окремих волокон, так і їх висмикування викликає утворення пустот, зменшення площі поперечного перетину матричної фази, що і спричиняє зменшення напруження, необхідного для деформування матеріалу композиту в цілому.



Рисунок 5.6 – Діаграма напруження – деформація при швидкості деформації 2 мм/хв. для сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП

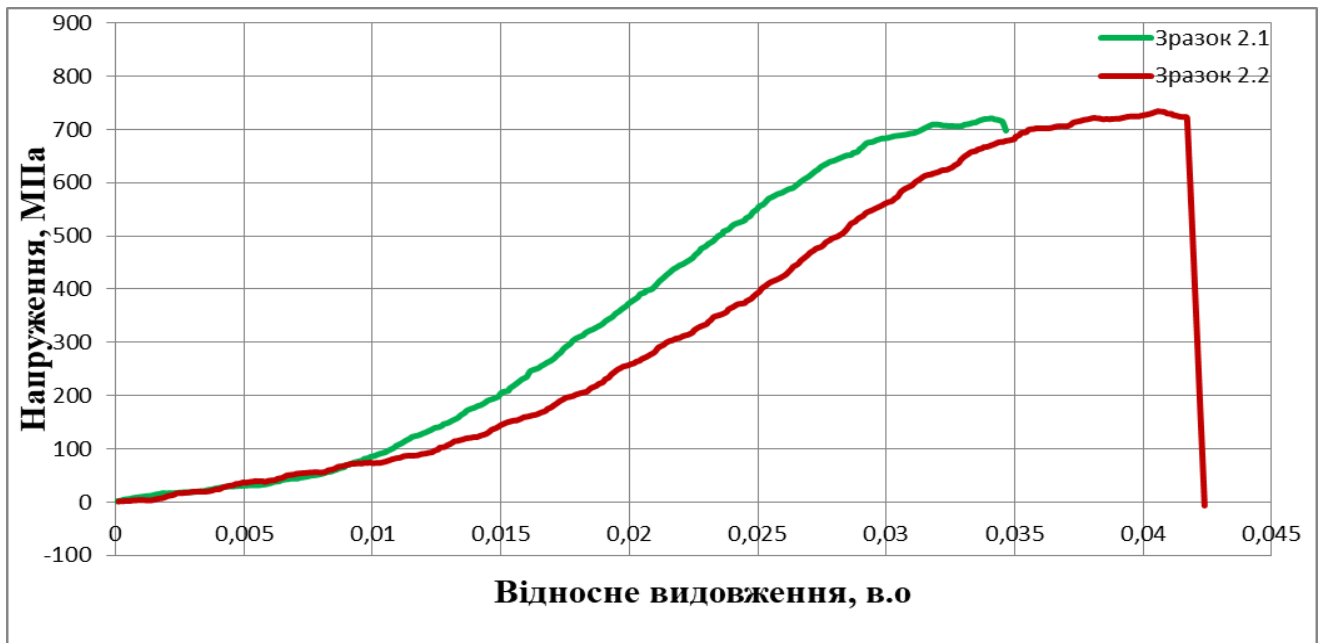


Рисунок 5.7 – Діаграма «напруження-деформація» при швидкості деформації 0,6мм/хв для сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП

Зменшення швидкості деформування за однієї і тієї ж кількості волокон призводить до деякого скорочення ділянки пружної деформації матричної фази та збільшення всіх інших ділянок (рис. 5.6, 5.7, 5.8). Змінюється нахил кривої напруження–деформація, що може бути викликано інтенсивністю та ступенем реалізації мікропластичної деформації матриці поблизу волокон із бориду титану. Окрім того, на всіх характерних ділянках зі зменшенням швидкості деформування збільшується хвилястість кривої, що, як правило, в армованих композиційних матеріалах відбувається через руйнування або часткового витягування волокон із матричної фази. Крім того, можливе деформаційне зміцнення металевої пластичної матриці в локальних областях, що розташовуються між волокнами із високо-модульного бориду титану. На четвертій ділянці зі зменшенням швидкості деформування збільшується як стадія деформування при постійному максимальному напруженні, так і стадія різкого зменшення напруження, що є ознакою катастрофічного руйнування.

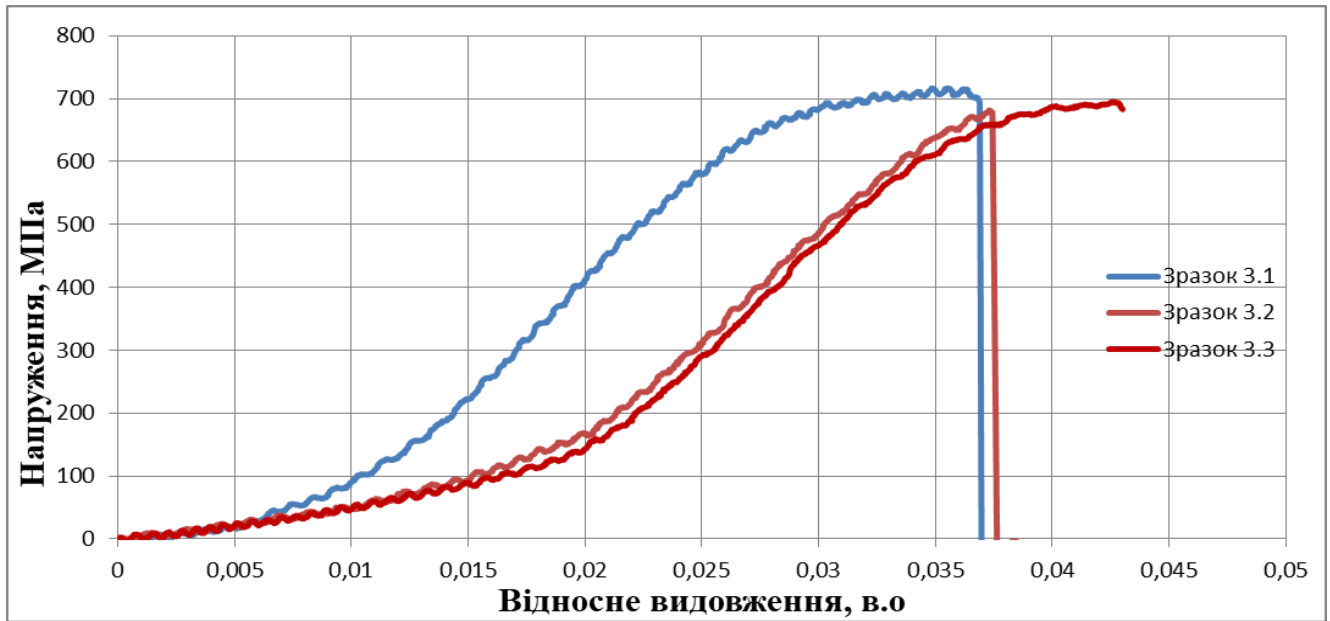


Рисунок 5.8 – Діаграма «напруження-деформація» при швидкості деформації 0,2 мм/хв для сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП

Збільшення кількості та зменшення розмірів, а відтак і відстані між волокнами із бориду титану (рис. 5.6) в порівнянні з (рис. 5.7–5.8), спричиняє збільшення впливу високо-модульної фази із бориду титану на пружні характеристики композиту, тобто при менших ступенях деформування волокна сприймають більше навантаження.

Четверта стадія в усіх випробуваних матеріалах, незалежно від кількості волокон із бориду титану та умов випробувань, має типовий характер пластичного деформування та ямкового локального руйнування. Відсутність явного зменшення напруження пластичного деформування при максимальних напруженнях та збільшення величини деформації за постійної величини напруження в міру того, як зменшується швидкість деформування, може бути викликано витягуванням волокон із матриці, в тому числі на всіх попередніх стадіях навантаження.

При чому величина напруження визначається об'ємною долею волокон, що постійна для всіх випробуваних матеріалів, і тому величина та розмір волокон суттєво не впливають на максимальне значення міцності, а лише змінюють

характер процесу руйнування. Мікроскопічними дослідженнями підтверджено збільшення ділянок пластичної деформації на поверхнях зламів та витягування волокон із слідами пластичної деформації матричної фази на поверхні каналів, що утворилися на місці витягнутих волокон (рис. 5.9).

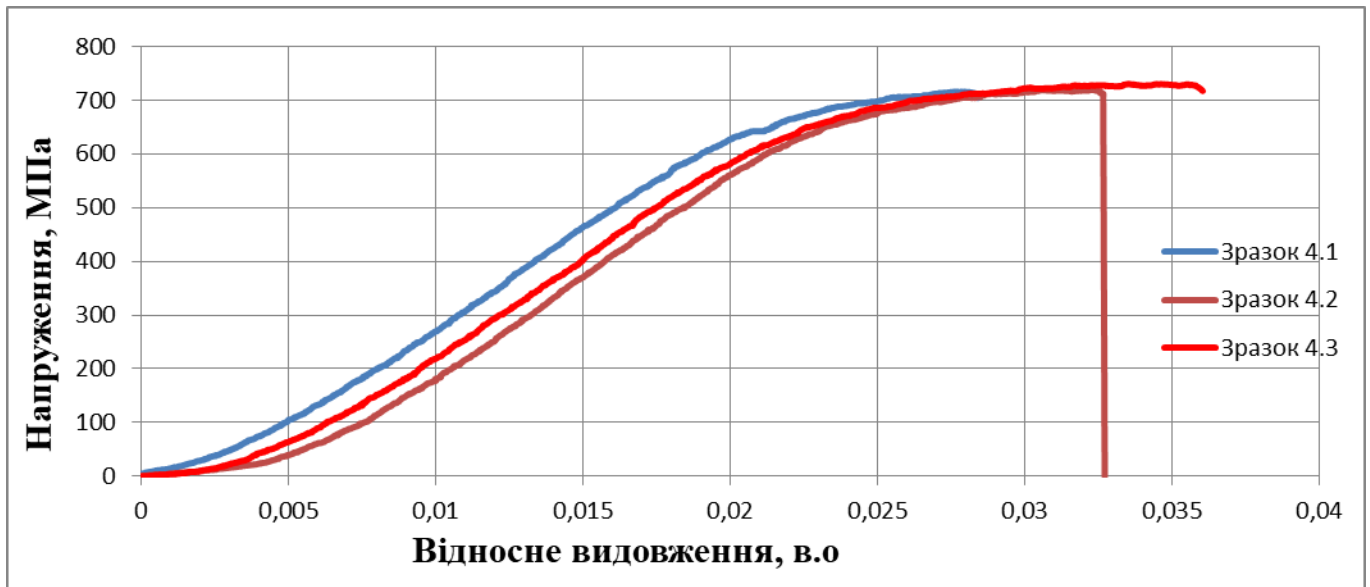


Рисунок 5.9 – Діаграма «напруження-деформація» композиту Ti-TiB з максимальною кількістю включень бориду титану при швидкості деформування 0,2 мм/хв

Діаграми мають три характерні ділянки. На першій іде деформування матричної металевої фази. На другій – нахил до осі деформацій зростає, що свідчить про пружне деформування включень із бориду титану. На третій ділянці відбувається збільшення величини деформації при незмінній величині напруження, що може бути пов'язано з пластичною деформацією матричної фази. Оскільки зменшення напруження не відбувається, то, можна вважати, що боридні включення не руйнуються, а переміщуються відносно матричної фази пластично, деформуючи ділянки поблизу поверхні розподілу включення – матрична фаза. Руйнування включень (рис. 5.9-5.10) призводить до катастрофічного руйнування композиційного матеріалу. Навколо волокна спостерігається зона пластичного деформування матриці. Утворення зони пластичної деформації зумовлено

переважно переміщенням волокна не в напрямку дії нормальних напружень, і тому висмикнутих волокон на поверхні руйнування спостерігається мало.

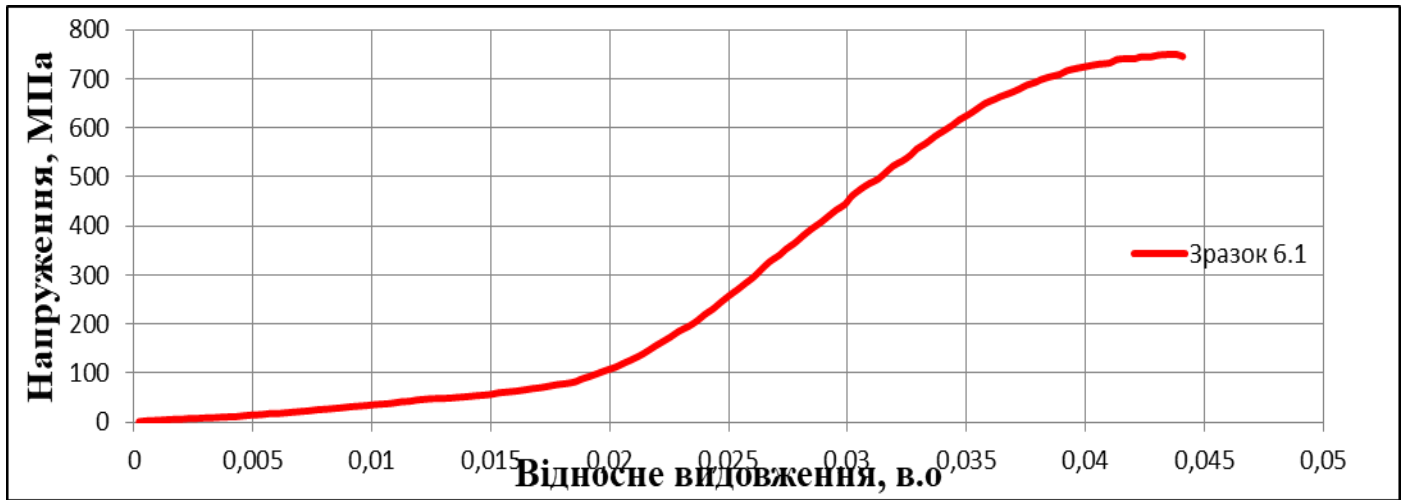
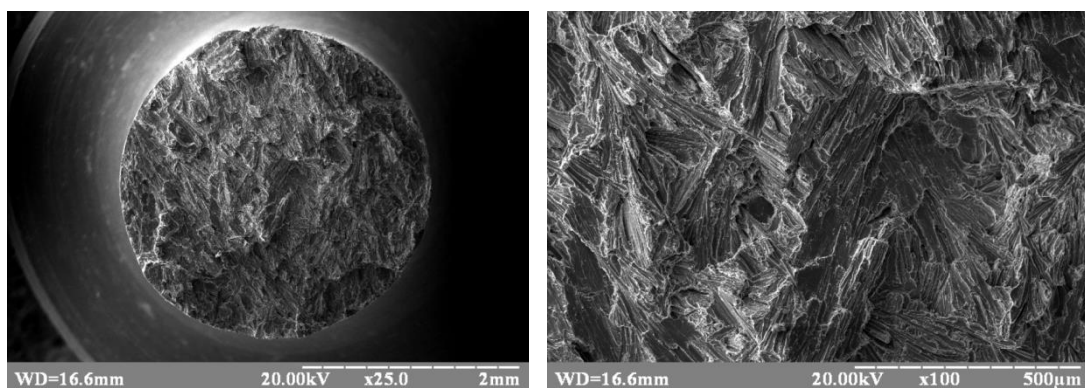


Рисунок 5.10 – Діаграма «напруження-деформація» композиту Ti-TiB із максимальною кількістю включень бориду титану при швидкості деформування 2 мм/хв

Поверхні руйнування (рис. 5.11, 5.12, 5.13) свідчать про те, що зі збільшенням швидкості деформування зменшується площа поверхні зайнята ділянками, що пластично деформуються. При мінімальних швидкостях деформації відбувається розділення включень із бориду титану на прошарки. Іншими словами, тріщина розповсюджується вздовж включень із бориду титану. Явище розшарування керамічних включень бориду титану в повздовжньому напрямку свідчить про те, що під час кристалізації включення виступають над фронтом кристалізації під час електронно-променевого переплавлення, що сприяє розростанню диборидних включень вздовж фронту кристалізації. Збільшення включень відбувається шляхом формування зерен когерентно зв'язаних з первинними включеннями. Проте за рахунок наявності домішок на границі між двома зернами, міцність границі між двома зернами нижча, ніж об'єму кристалу бориду, що спричиняє їх розшарування під час механічного руйнування.

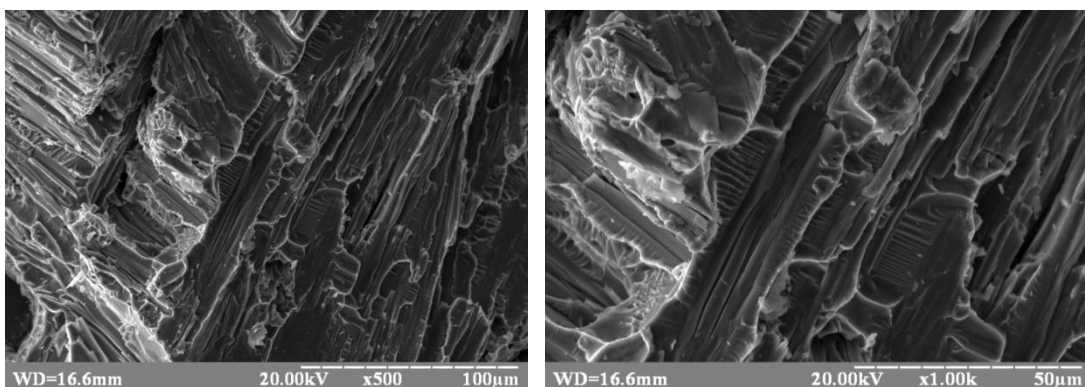
Поверхня руйнування, утворена при мінімальних швидкостях

навантаження, має більшу кількість ямок зі слідами пластичної деформації їхніх стінок, що зумовлено витягуванням волокон із матричної фази (рис.5.14).



a x 25

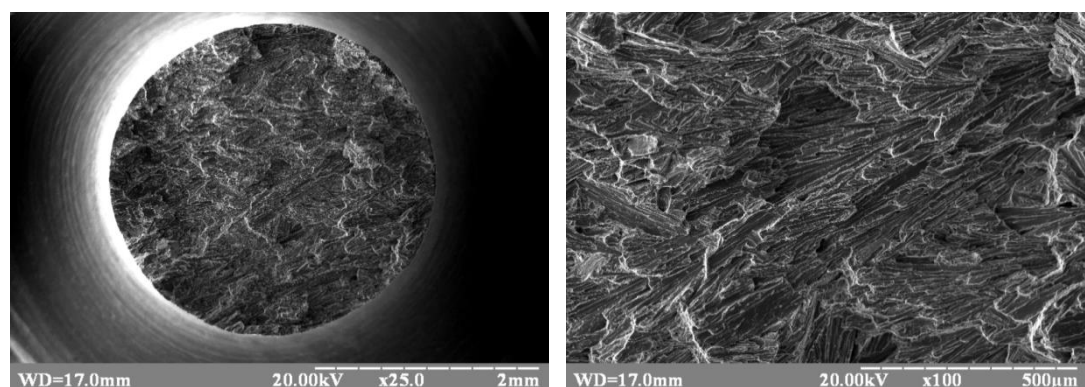
б x 100



в x 500

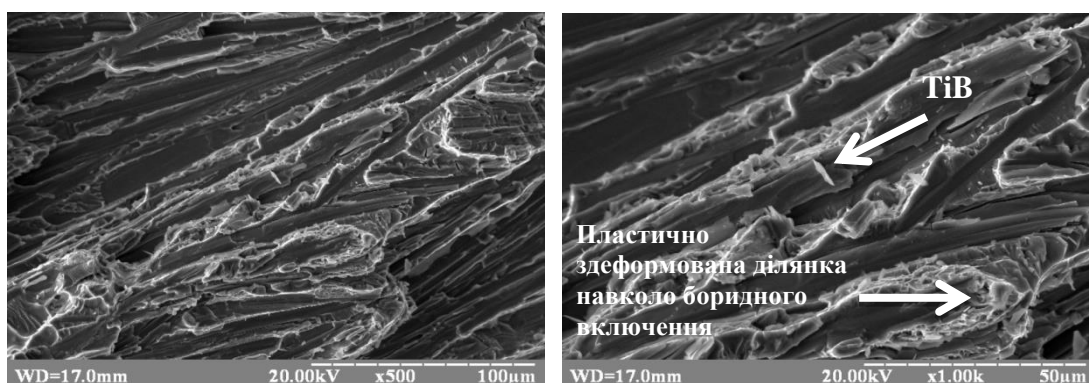
г x 1000

Рисунок 5.11 – Мікроструктура поверхні зламу Ti-TiB, сформована під час випробувань на розтягування при швидкості деформації 0,2 мм/хв



a x 25

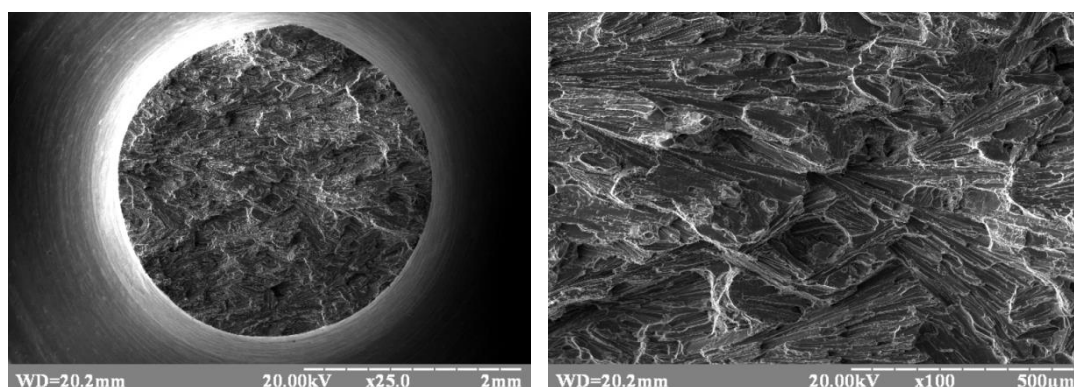
б x 100



в x 500

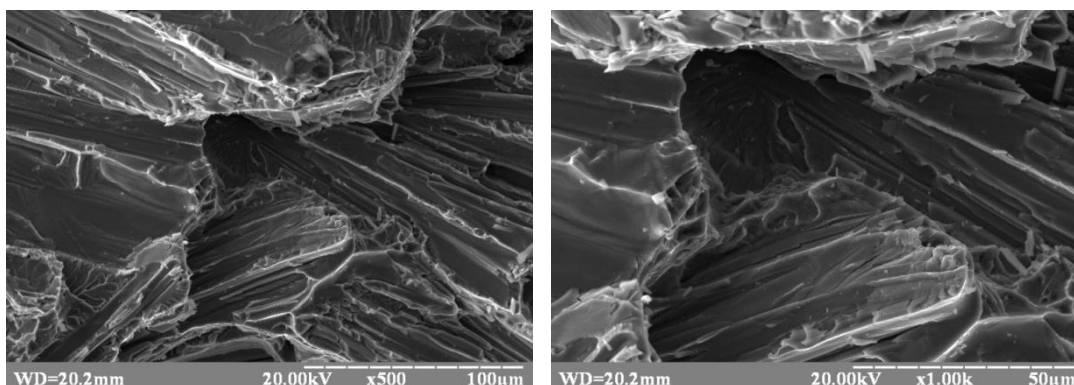
г x 1000

Рисунок 5.12 – Мікроструктура поверхні зламу Ti-TiB, сформована під час випробувань на розтягування при швидкості деформації 0,6 мм/хв



а x 25

б x 100



в x 500

г x 1000

Рисунок 5.13 – Мікроструктура поверхні зламу Ti-TiB, сформована під час випробувань на розтягування при швидкості деформації 2 мм/хв

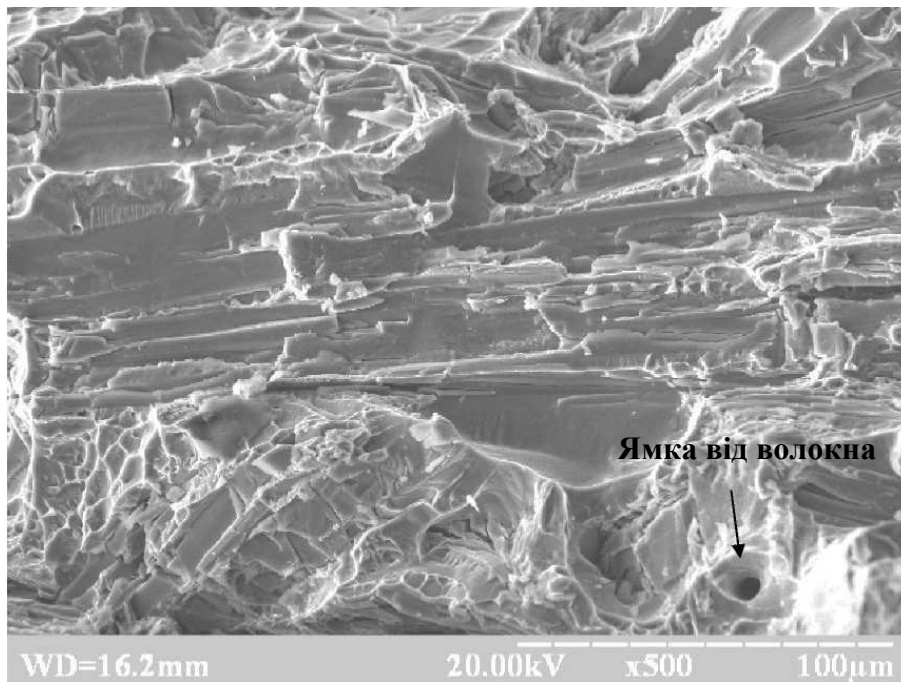


Рисунок 5.14 – Мікроструктура поверхні зламу композиту Ti-TiB та морфологія поверхні ямки, що утворилися на місці висмикнутого волокна під час випробувань на розтягування зі швидкістю деформації 0,2 мм/хв.

Найбільш чітко видно на мікроструктурах зламів, отриманих при мінімальних швидкостях деформування, що включення дибориду не тільки переміщуються в поздовжньому напрямку, але й згинаються. Поблизу зігнутих в процесі деформування волокон формуються області з ямковим характером руйнування, що свідчить про можливість пластичної деформації матричної фази під час згинання волокон. Оскільки волокон, що виступають над поверхнею руйнування не спостерігається, то це може бути свідченням того, що під час пластичної деформації на початкових стадіях витягування та згинання йде збільшення міцності зв'язку між матрицею та включенням бориду. Міцність щеплення боридного включення з матрицею більша за міцність самого включення, тому відбувається руйнування включень, і вже потім руйнування композиту в цілому.

Таким чином, у результаті випробувань на розтягування встановлено, що на відміну від керамічних армованих матеріалів, у металокерамічному композиті Ti-

TiB, що являє собою матрицю з технічно чистого титану, пронизану керамічними включеннями із бориду титану, на величину міцності переважно впливає об'ємна доля включень. Розмір і кількість включень змінюють тільки пружні характеристики композиційного металокерамічного матеріалу.

5.3 Висновки до розділу 5

– Показано, що включення складаються з двох і більше зерен, когерентно зв'язаних в повздожньому напрямку, що призводить до руйнування включення із бориду титану в повздожньому напрямку під час розтягування композиту в цілому.

– Встановлено, що зменшення діаметра включень та збільшення їх кількості при постійній об'ємній долі дає змогу підвищити міцність у межах 100 МПа, але при цьому збільшити пластичність до 3–5 %.

– Фрактографічними дослідженнями поверхонь руйнування композитів, утворених у результаті випробувань на розтягування зі швидкостями деформування 0.2–2 мм/хв, доведено, що міцність щеплення керамічних включень із бориду титану з матрицею з технічно чистого титану вища за міцність самих включень, у тому числі монокристалічних, і тому не виступають над поверхнею руйнування матричної фази.

РОЗДІЛ 6

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АРМОВАНОГО ТИТАНУ

6.1 Вплив термодформаційної обробки на механічні властивості армованого титану та його сплавів

Оскільки під час кристалізації волокна із дибориду титану переважно хаотично розташовуються по об'єму матриці, а механічні властивості суттєво залежать, у тому числі, і від орієнтації волокон, то в роботі досліджували можливість отримання композиту з волокнами, що переважно орієнтовані в одному напрямку. Для цього заготовку із композиційного матеріалу піддавали прокатуванню. Перед прокатуванням отриману методом електронно-променевою плавкою циліндричну заготовку розміром 500 мм в довжину і 120 мм у діаметрі нагрівали в печі до 950 °С, після чого піддавали термодформаційній обробці, вздовж та впоперек напрямку кристалізації заготовки.

Кінцева товщина заготовки складала приблизно 8 мм, а ступінь стиснення за один прохід валків не перевищувала 50 %.

Після прокатування, з метою вирівнювання хімічного складу по відношенню до домішок, прокатані пластини розрізалися на заготовки та нагрівалися в печі до $T - 900^{\circ}$, а потім гартувалися в середовищі: води, масла, повітря та охолоджувалися зі швидкістю охолодження печі. Для зняття внутрішніх напружень усі зразки піддавалися відпуску при $T - 530^{\circ}$.

Мікроструктура закристалізованих із розплаву сплаву титану (рис. 6.1) складу Ti-TiB, за даними металографічного аналізу, являє собою матрицю з титану з рівномірно розташованими волокнами фази більш темного кольору з бориду титану.

Більш темний колір фази на мікроструктурах, отриманих в електронному мікроскопі, свідчить про наявність у складі волокон більш легких у порівнянні з титаном та металевими домішками елементів, тобто В, С, N.

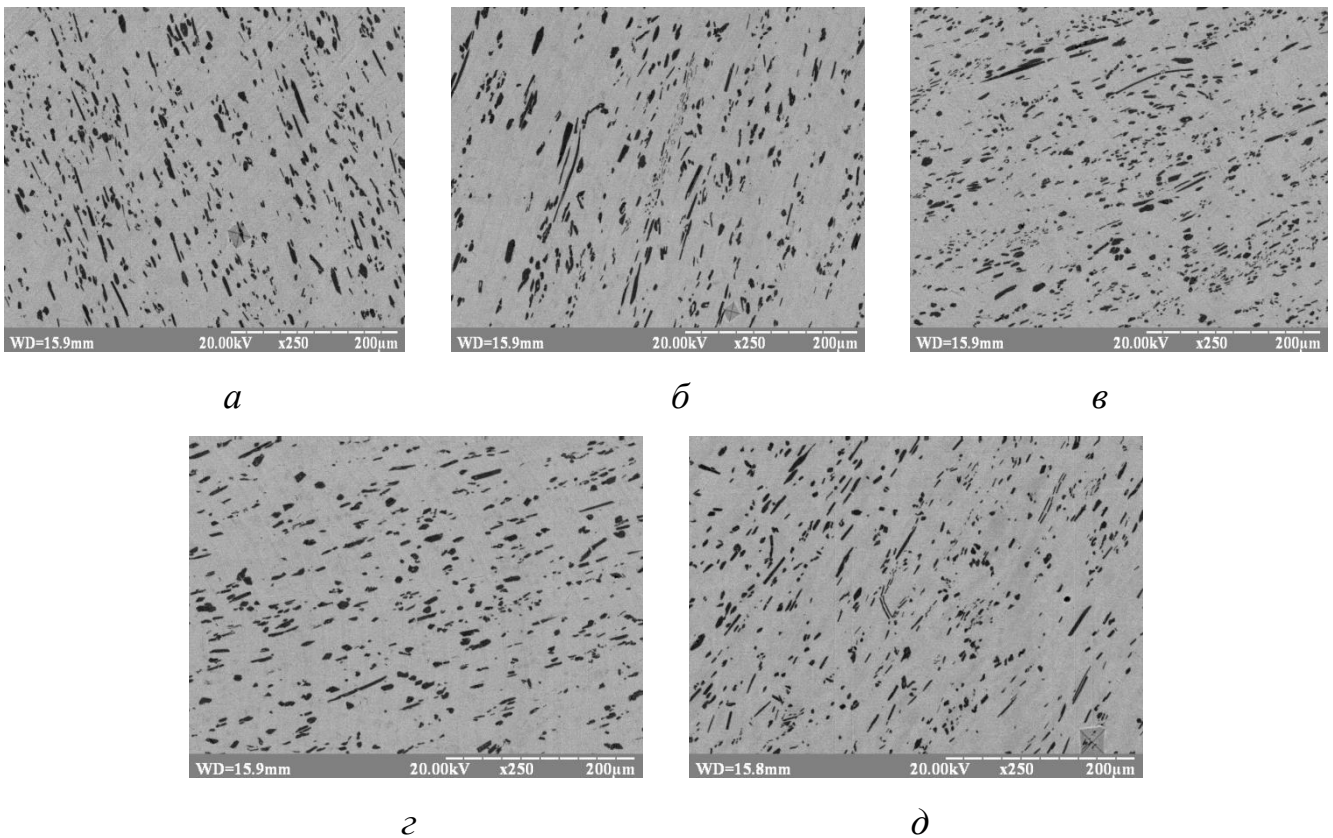


Рисунок 6.1 – Мікроструктура сплаву Ti-TiB, отриманий шляхом ЕПП та наступної термообробки: *а* – гартування в воді; *б* – гартування на повітрі; *в* – гартування в маслі; *г* – відпуск з піччю при температурі – 530 °С; *д* – відразу після прокатування

Мікроструктура сплаву залишається волокнистою, тільки на відміну від закристилізованого, у якому волокна розташовуються хаотично, під час прокатування волокна повертаються переважно в напрямку прокатування. Окрім того, по границях зерен після закалювання спостерігається сегрегація світлішої фази, яка за даними мікрорентгеноспектрального аналізу містить підвищену концентрацію заліза.

Після прокатування мікроструктура сплаву стає смугастою за рахунок переважної орієнтації включень із бориду титану вздовж напрямку прокатування. Під час прокатування включення з поперечним розміром меншим за 1 мкм не руйнуються.

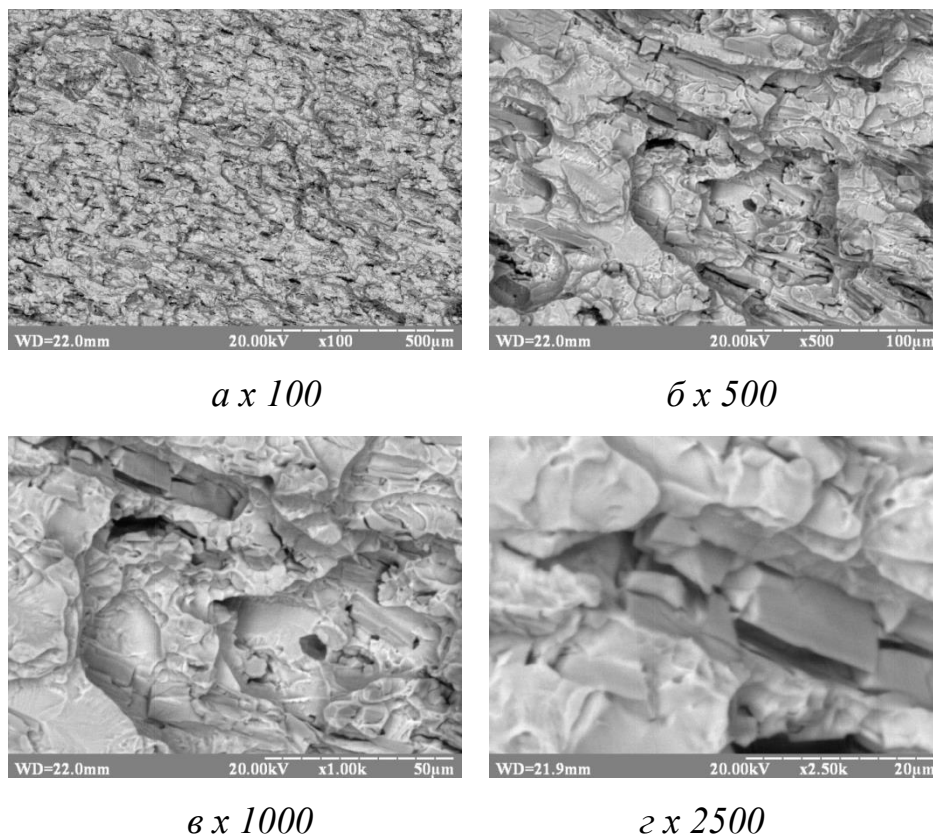


Рисунок 6.2 – Мікроструктура поверхні зламу зразка сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та наступною гарячою прокаткою після випробувань на розтягування

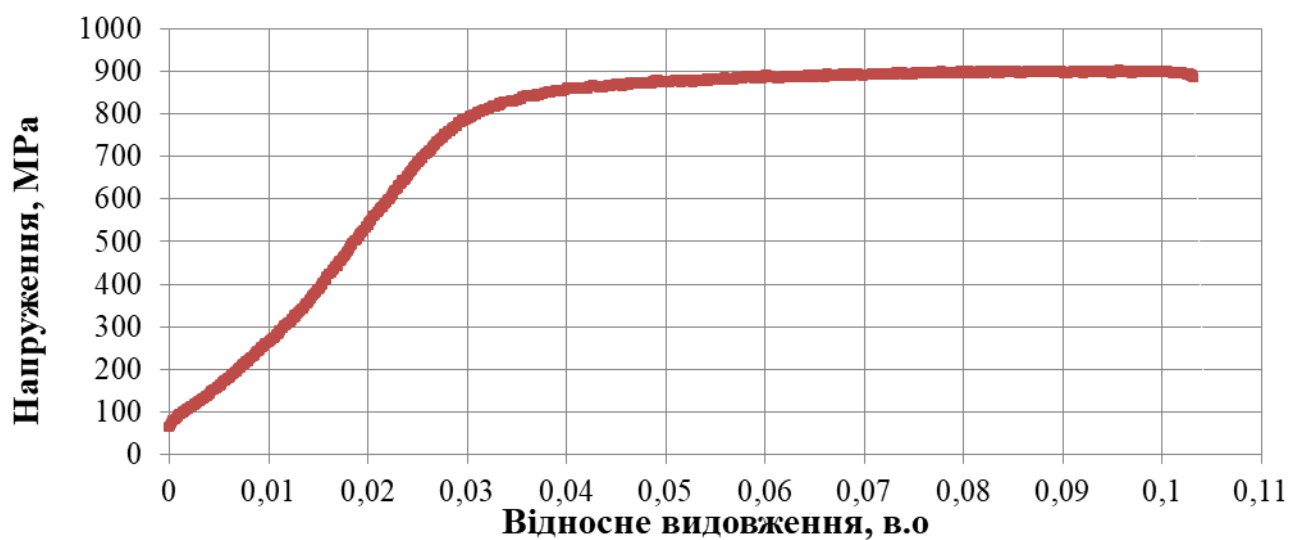
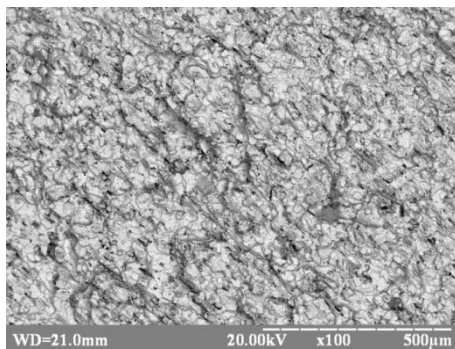
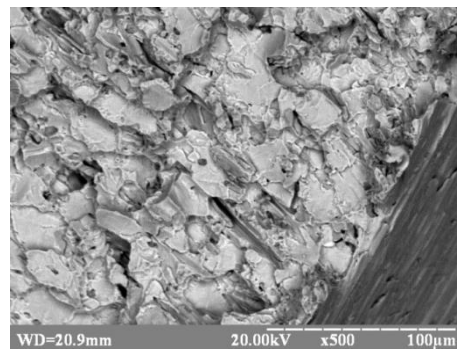


Рисунок 6.3 – Діаграма «напруження-деформація» для сплаву Ti-TiB, отриманий шляхом ЕПП та наступною гарячою прокаткою

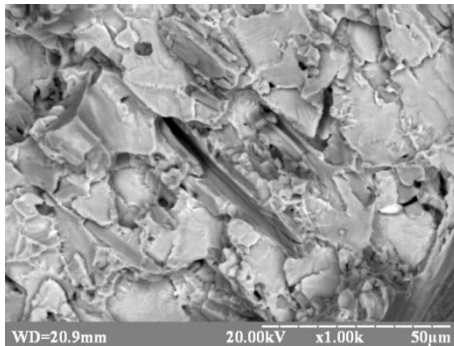
На кривій «напруження-деформація» чітко виявляється дві характерних ділянки в області пружної деформації. Зі збільшенням ступеня деформації в пружній області збільшується нахил кривої до вісі деформації, що свідчить про вплив високомодульних волокон із бориду титану на інтегральну пружність композиту. Максимальні значення міцності на 150–200 МПа вищі в порівнянні з непрокатаними з найбільш дрібними боридними включеннями. Це може бути зумовлено як більшою мірою направлених в одному напрямку боридних включень, так і зменшенням кількості пор, які утворюються на закінченнях волокон під час кристалізації із розплаву.



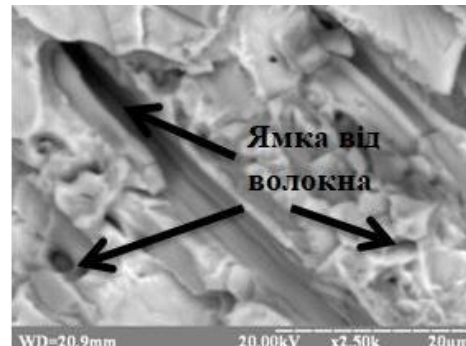
а x 100



б x 500



в x 1000



г x 2500

Рисунок 6.4 – Мікроструктура поверхні зламу циліндричного зразка із сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП, гартуванням у воді та відпуском при $T = 530^{\circ}\text{C}$, після випробувань на розтягування

Для мікроструктури поверхні зламу зразків сплаву закалених у воді, тобто з максимальною швидкістю охолодження, характерним є висмикування боридних волокон із матриці, що свідчить про послаблення зв'язку на границі розділу матриця волокно. У процесі охолодження від температури 900 °С рівноважні вакансії, що утворюються в матричній фазі найбільш вигідним стоком мають границю розподілу, тому міцність зв'язку з матрицею, як хімічного, так і фізичного, може зменшуватися. Відповідно величини пружної деформації, при яких зусилля від матриці передається на волокна, зростає, що і спричиняє формування однієї ділянки на кривій «напруження-деформація». Перегин відсутній, бо на границі «волокно–матриця» формується прошарок із високою дефектністю структури і, по суті, має значно нижчий модуль пружності в порівнянні з матричною фазою.

Зі зменшення швидкості охолодження при гартуванні в маслі та на повітрі, а тим більше з піччю – зменшується концентрація вакансій у прошарку матричної фази на границі розподілу. Саме тому на кривих спостерігається зміна нахилу кривої і збільшення кута нахилу зі зменшенням швидкості охолодження відбувається при менших значеннях пружної деформації.

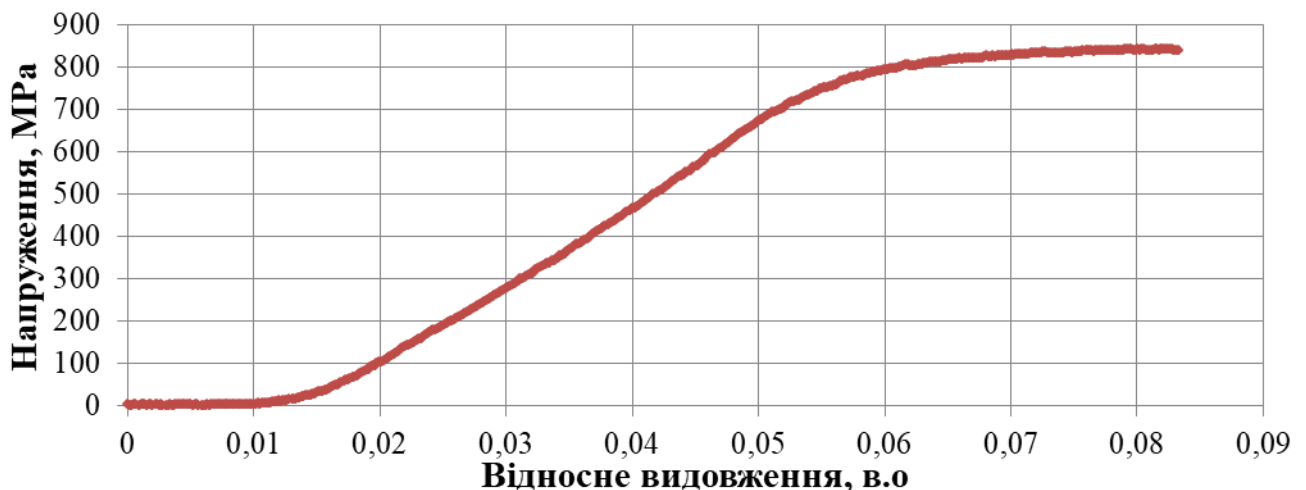


Рисунок 6.5 – Діаграма «напруження-деформація» для сплаву Ti-TiB, отриманий шляхом ЕПП, нагрівом до $T = 900^{\circ}\text{C}$ та гартуванням у воді і відпуску $T = 530^{\circ}\text{C}$

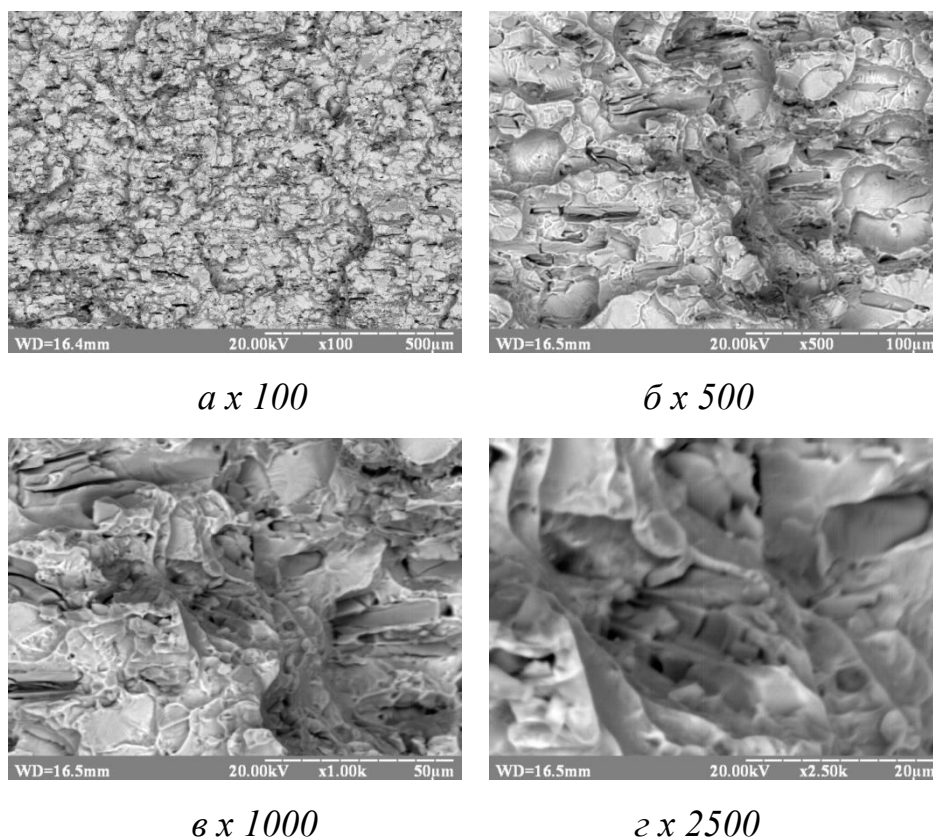


Рисунок 6.6 – Мікроструктура поверхні зламу зразка із сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та гартуванням на повітрі з відпуском $T - 530^{\circ}\text{C}$

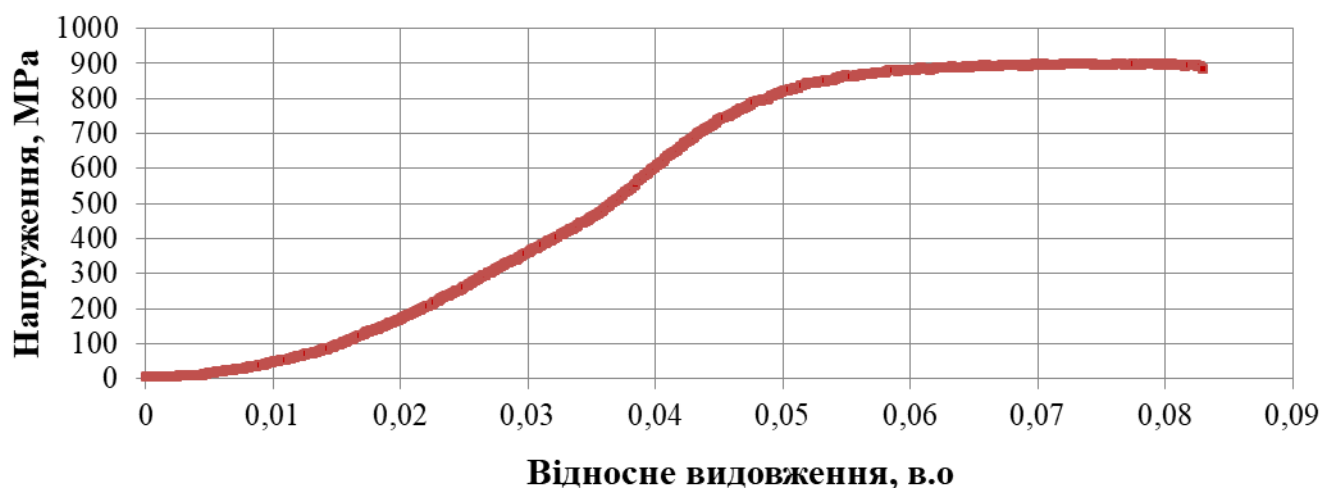


Рисунок 6.7 – Діаграма «напруження-деформація» для сплаву Ti-TiB, отриманий шляхом ЕПП та нагрівом до $T - 900^{\circ}\text{C}$ та гартуванням на повітрі та відпуску $T - 530^{\circ}\text{C}$

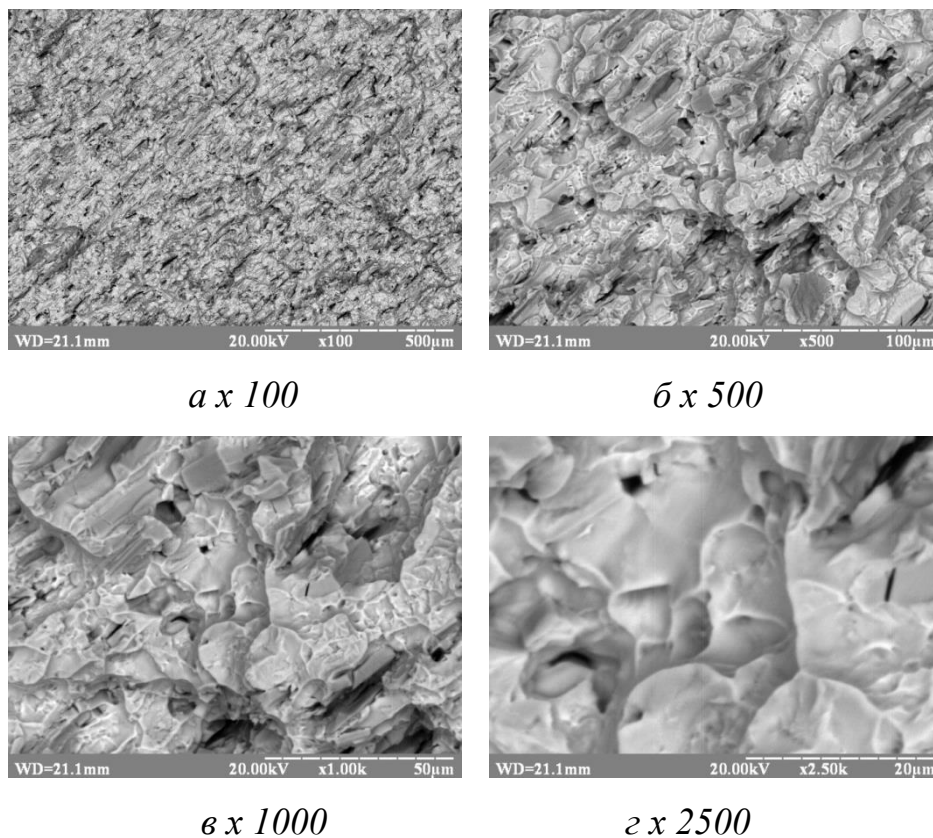


Рисунок 6.8 – Мікроструктура поверхні зламу зразка із сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та наступним відпуском з піччю при $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$

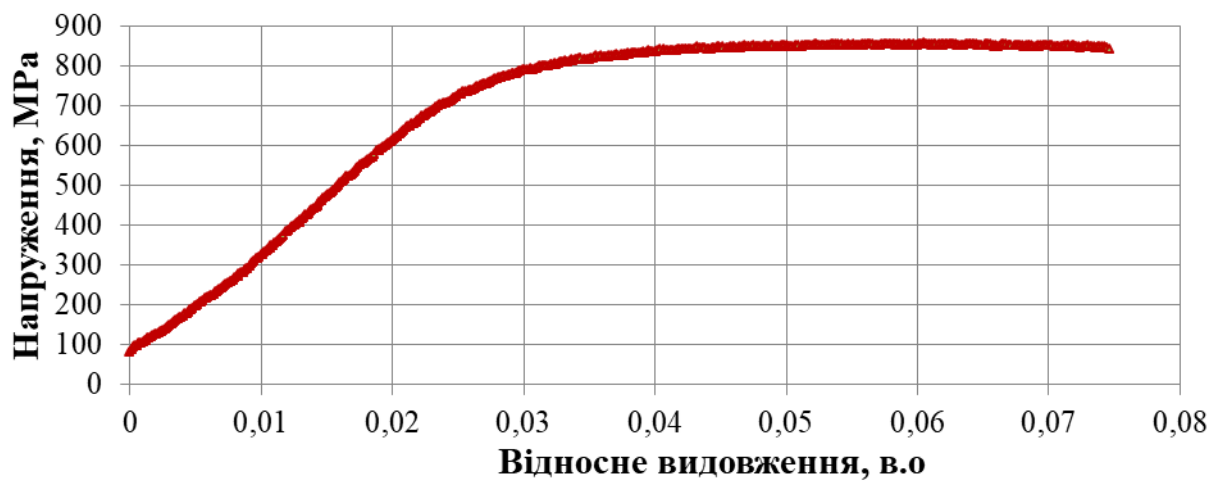


Рисунок 6.9 – Діаграма «напруження-деформація» для сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та наступним відпуском з піччю при $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$

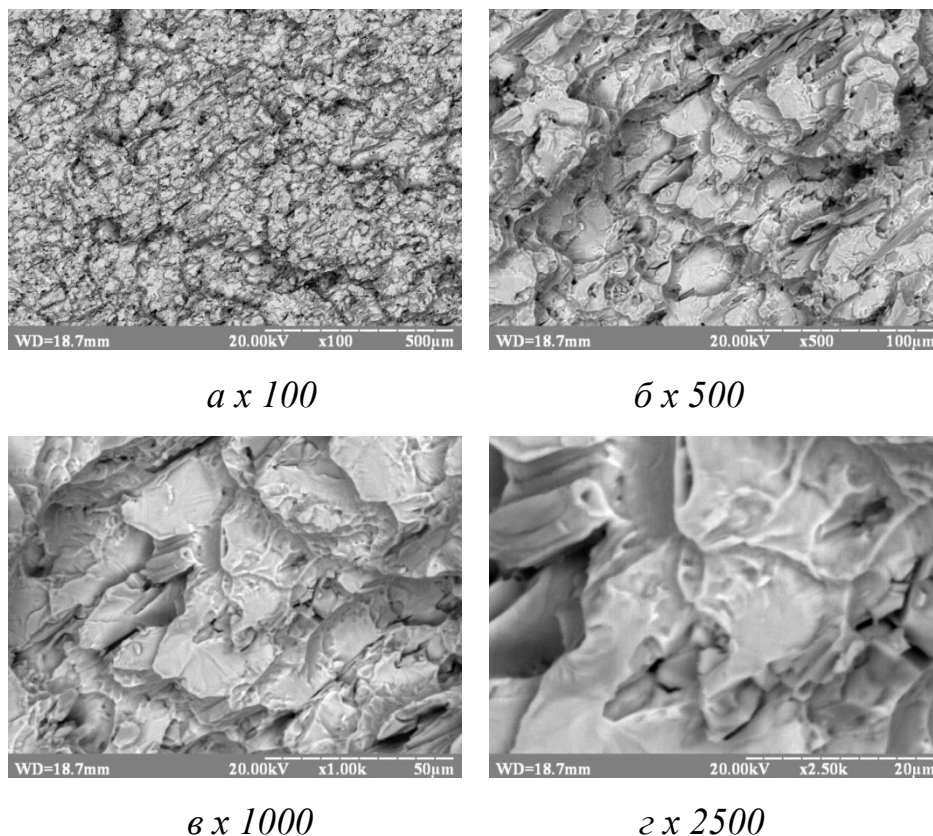


Рисунок 6.10 – Мікроструктура поверхні зламу зразка із сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та гартуванням в маслі і відпуску при $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$

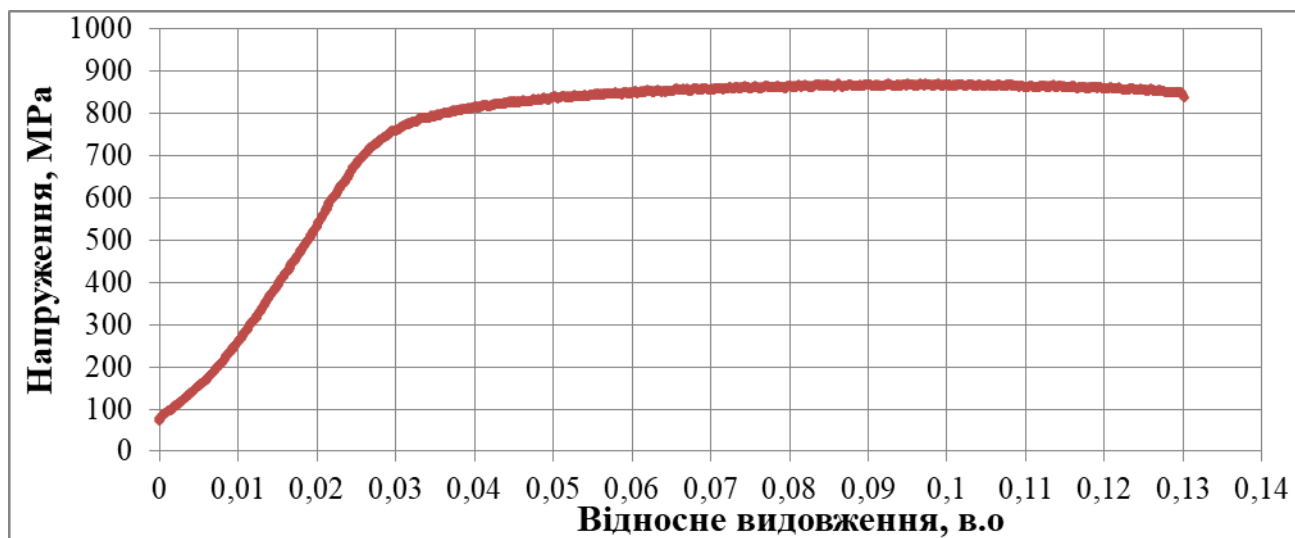
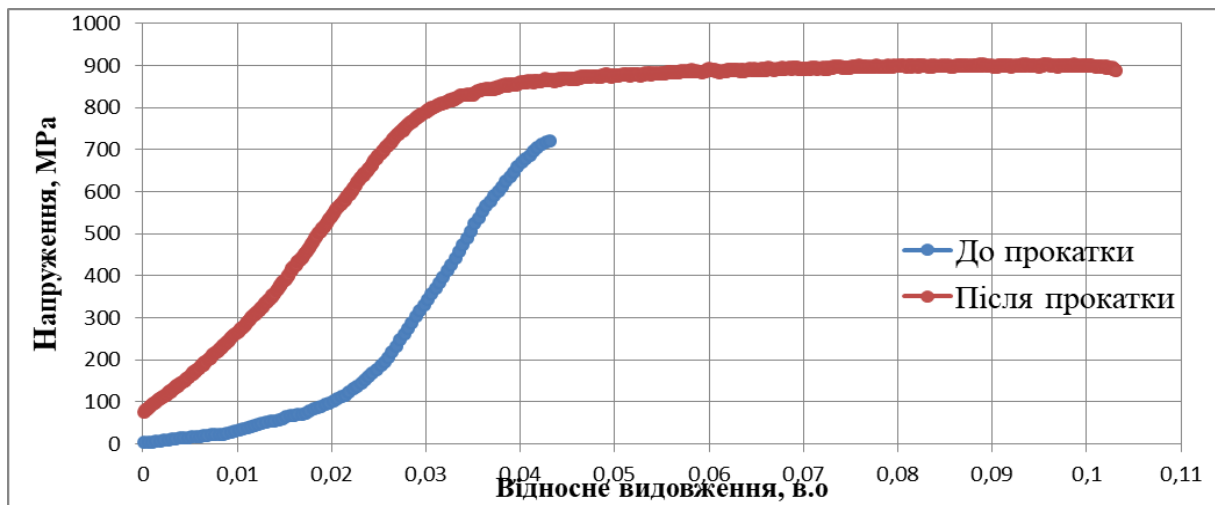
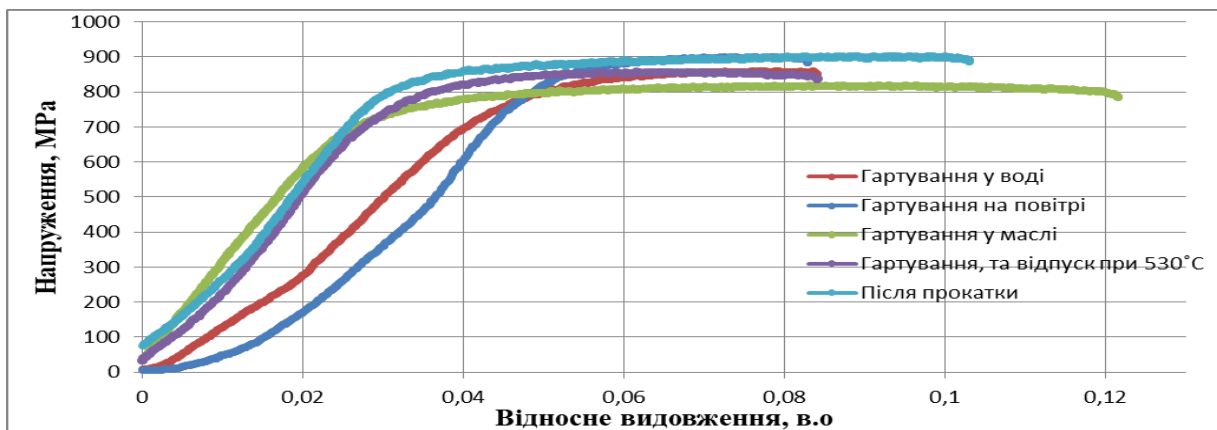


Рисунок 6.11 – Діаграма «напруження-деформація» для сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та нагрівом до $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ та гартування в маслі і відпуску $T = 530\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Діаграми «напруження-деформація», отримані при швидкості деформації 2 мм/хв., мають подібний характер. Криву напруження деформація можна розбити на характерні ділянки, в межах яких спостерігається відмінні кількісні характеристики напруження та деформації, що проявляється на куті нахилу кривої до вісі абсцис. Так, перша ділянка має мінімальний нахил до вісі деформації, і протяжність її складає 0,01 відн. од., або приблизно один процент від граничної деформації композиційного матеріалу. У міру того, як зростає навантаження величина кута нахилу кривої зростає.



а



б

Рисунок 6.12 – Діаграма «напруження-деформація» для сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП та різною термомеханічною обробкою: *а* – до та після гартування, *б* – гартування в різних середовищах

Враховуючи те, що волокна бориду титану мають у 2–3 рази вищий модуль пружності, ніж матрична фаза композиту із титану, можна стверджувати, що підвищення кута нахилу кривої пов'язане з одночасним деформуванням матриці і волокон. Як на першій ділянці, так і на другій спостерігається близька до прямолінійної залежності напруження від ступеня деформації, тобто спостерігається виконання закону Гука, що свідчить про пружний механізм деформування композити. Величина пружних деформацій не перевищує 1–2 %, що не протирічить теоретичним уявленням про пружність металевих матеріалів.

Під час випробування на міцність в умовах розтягування (рис. 6.3, 6.5, 6.7, 6.9, 6.11) встановлено, що незалежно від режимів термообробки прокатаного армованого волокнами бориду титану, максимальне значення міцності збільшується в 2 і більше разів у порівнянні з чистим неармованим титаном і досягає 840–910 МПа (табл.6.1).

У міру того, як надалі зростає ступінь деформування відбувається більш різке збільшення напруження, що характеризується третьою ділянкою кривої «напруження-деформація». На третій ділянці напруження спочатку збільшується швидше, ніж деформація, а потім уповільнюється і значні зміни величини деформації починають відбуватися при незначному підростанні напруження, що є характерним для реалізації механізму деформаційного зміцнення, в основі якого лежить проковзування дислокацій.

На четвертій ділянці кривої «напруження-деформація» величина деформації змінюється суттєво, а величина напруження спочатку збільшується на доли процента, а потім після досягнення максимального значення дещо зменшується. З точки зору механіки матеріалів це характерно для пластичної деформації матеріалу, що викликає часткове зміцнення шляхом накопичення дислокацій, що перетинаються та зменшенням істинного поперечного перетину зразка, що піддається деформуванню в зв'язку з виникненням пустот чи так званих ямок пластичної деформації на перетині систем проковзування дислокацій.

П'ята ділянка характеризується різким зменшенням напруження через незначні деформації, що свідчить про втрату здатності чинити опір прикладним напруженням і про руйнування матеріалу композиту.

Ширина характерних ділянок кривих «навантаження-деформація» залежить від виду термічної обробки.

Таблиця 6.1. Механічні властивості титанових сплавів

Механічні властивості				
Сплав	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	НV, ГПа
Технічний титан	350 – 500	450 – 560	25	1,4 – 2
Ti-TiB після прокатки	810	902,3	7	3,25 – 3,98
Ti-TiB після гартування у воді	842	843,5	4	3,1 – 3,75
Ti-TiB після гартування на повітрі	850	897,2	4,3	3 – 3,6
Ti-TiB після гартування в маслі	730	868,6	1,3	3 – 4,7
Ti-TiB відпуск при T – 530°C з піччю	740	854,8	4,5	2,8 – 3,08

Як видно із отриманих даних графіка залежності мікротвердості від навантаження (рис. 6.13) сплаву Ti-TiB, що при навантаженні у 100 грамів помітне різке збільшення твердості сплаву. Це можна пояснити тим, що при цьому навантаженні на площу индентора потрапляла максимальна кількість волокон дибориду титану. Зі збільшенням навантаженням від 100 г до 1 кг помітно, що всі зразки виходять майже на однакову твердість і не змінюють її аж до 1 кг.

Таблиця 6.2. Мікротвердість сплаву Ti-TiB, отриманий шляхом ЕПП після термодіформаційної обробки

№	Режим термообробки	Навантаження, Н						
		0,248	0,49	0,981	1,961	2,942	4,903	9,8
		Мікротвердість, ГПа						
1	Після прокату	3,2499	3,274557	3,986265	3,402889	3,140201	3,22272	3,30678
2	Гартування на повітрі	3,062306	3,590623	3,344047	3,076596	3,18083	3,217256	3,082901
3	Відпуск 530°C з піччю	2,804942	2,95597	3,088925	2,999961	3,082901	2,938738	2,967738
4	Гартування в маслі	4,7358	3,343346	4,344501	3,210392	3,167661	3,111341	3,077297
5	Гартування у воді	3,103215	3,629711	3,7261	3,758883	3,15155	3,214454	3,106577

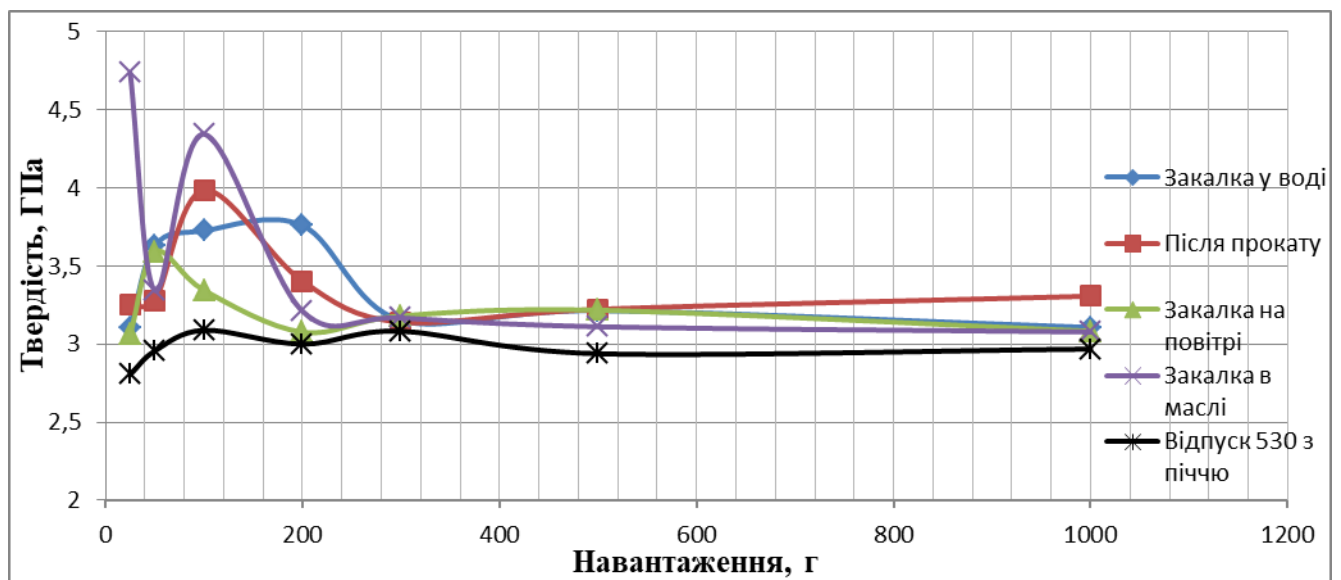


Рисунок 6.13 – Графік залежності мікротвердості від навантаження сплаву Ti-TiB, отриманого шляхом ЕПП після термодіформаційної обробки.

З отриманих даних (табл. 6.2) видно, що найбільшу твердість має зразок, що був загартований у маслі. Це можна пояснити тим, що масло, як середовище гартування, є більш м'яким й охолодження в ньому у 6 разів повільніше, ніж у

воді (табл. 6.3), тому гартування в маслі проходить менш стресово і значно зменшує напруження та утворення тріщин.

Частина волокон, особливо з мінімальним діаметром меншим за 0,5–0,3 мкм згинається під час пластичної деформації в умовах прокатування при температурах 900 °С, а більш крупні ламаються (рис. 6.14), тобто проходить зменшення довжини волокон, що армують матрицю із альфа-титану. При цьому переважно виконується головна умова зміцнення, згідно з якою співвідношення довжини та поперечного перетину волокон повинно бути більше 10. Саме в такому випадку волокна будуть сприймати максимальне зовнішнє навантаження і в процесі руйнування композиту руйнуватимуться, а не витягуватимуться, бо сили тертя волокна по боковій поверхні будуть більшими за сили, необхідні для руйнування волокна в поперечному перетині.

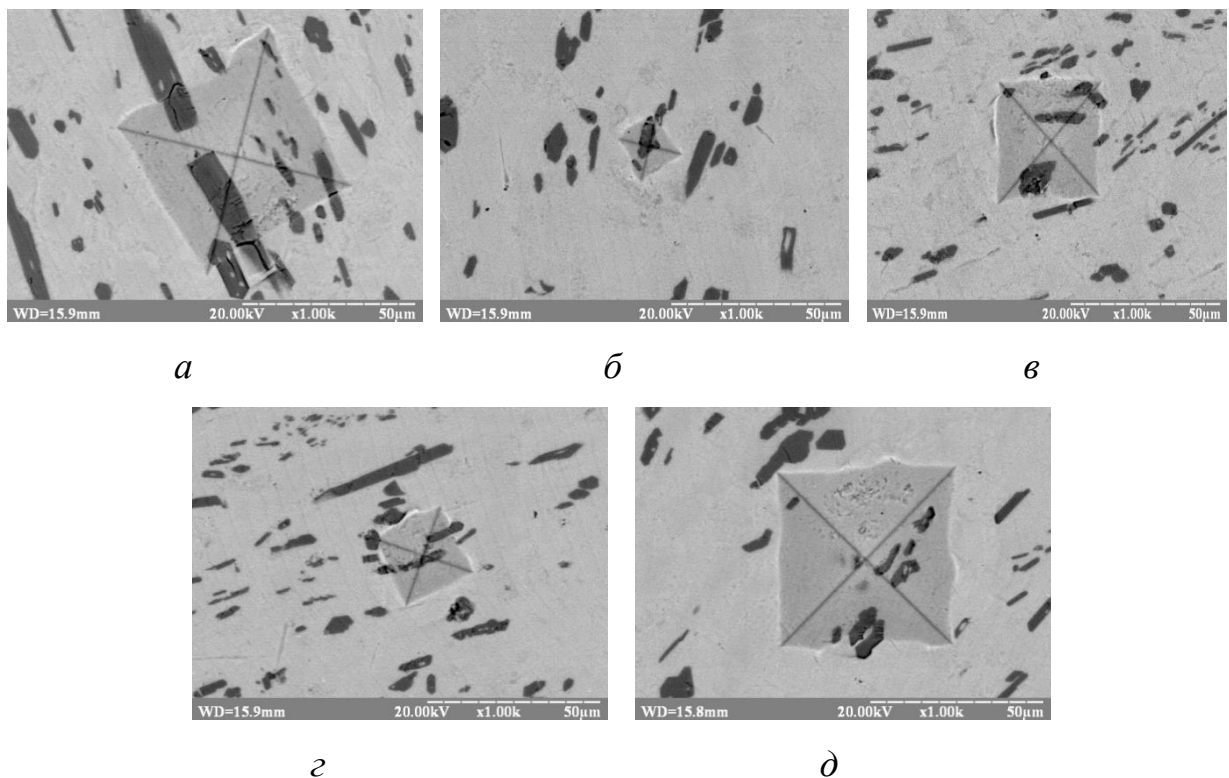


Рисунок 6.14 – Мікроструктура сплаву Ti-TiB після випробування на мікротвердість: *a* – закалювання в воді; *б* – закалювання на повітрі; *в*-закалювання в маслі; *з* – відпуск з піччю при температурі – 530°С; *д* – відразу після прокатки

Таблиця 6.3 – Швидкість охолодження сталі в різних запалюючих середовищах [46]

Закалююче середовище	Швидкість охолодження в °С/сек в інтервалах температур	
	650°–550°	300°–200°
Вода при 18 °	600	270
Вода при 28 °	500	270
Вода при 50 °	100	270
Вода при 74 °	30	200
Мінеральне машинне масло	150	30
Трансформаторне масло	120	25
Повітря	0,015	–

Таблиця 6.4 – Залежність розміру областей когерентного розсіювання від термообробки сплаву Ti-TiV

Термообробка	Розмір ОКР α -титану, нм
Гартування на повітрі	17,7(3,6)
Гартування в маслі	16,7(1,5)
Гартування у воді	15,9(2,4)
Відпуск із піччю при температурі – 530°С	21,1(1,7)
Без термообробки	21,7(1,2)
Відразу після плавки	22,0(3,2)

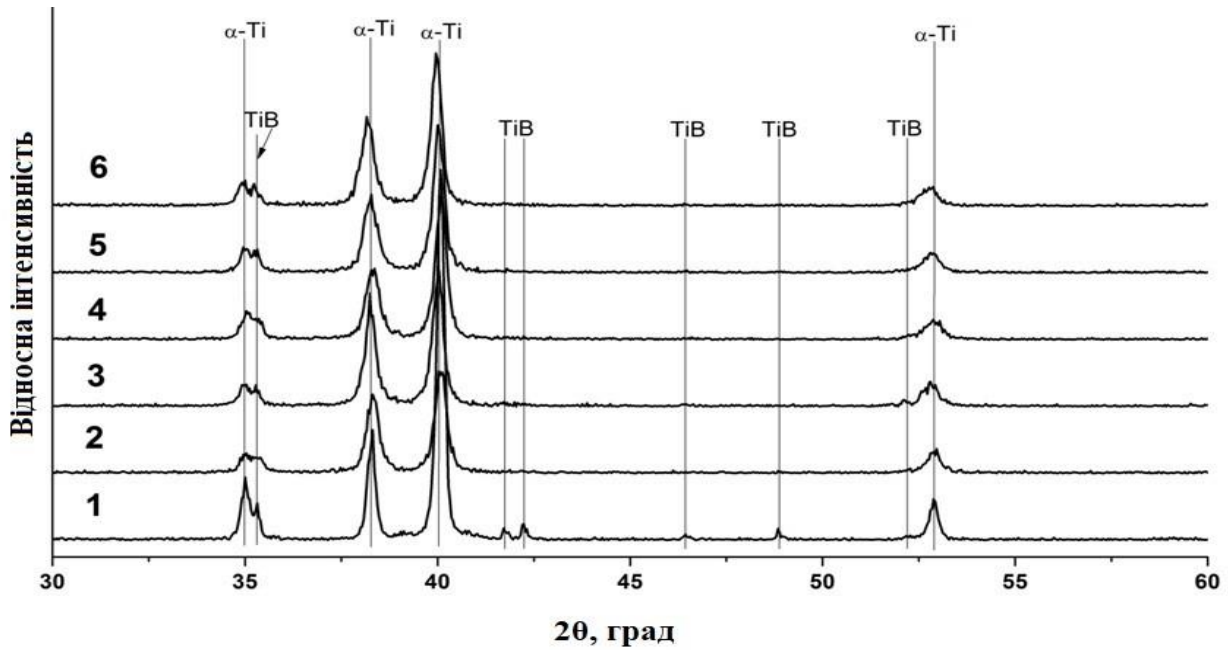


Рисунок 6.15 – Результати рентгенографічних досліджень металокерамічного композиту Ti-TiB: 1 – відразу після плавки; 2 – після прокатування; 3 – відпуск при температурі 530 °C; 4 – гартування на повітрі; 5 – гартування в маслі; 6 – гартування у воді

На рис. 6.15 представлено результати рентгенографічних досліджень металокерамічного композиту Ti-TiB до та після термомеханічної обробки.

Рентгенографічний аналіз матеріалу до термомеханічної обробки (рис. 6.15 (1)) показав присутність двох фаз: α-титану та бориду титану. Відповідно до кількісного аналізу методом RIR вміст бориду титану становить $6 \pm 1,2$ мас.%. На (рис. 6.15 (2)) зображено рентгенограму зразка після прокатування. Порівнявши рентгенограми зразків до та після прокатування, можна дійти висновку, що під час прокатування відбувається формування структури розташування боридних волокон, оскільки дифракційні максимуми фази бориду титану чітко видно на кутах 2θ близько 35,5; 42; 42,5; 47; 49 та 52 градуси. Після прокатування лише на кутах 2θ близько 35,5 градусів спостерігаємо чіткий дифракційний максимум, що відповідає площині (100).

Відомо, що титан має дві поліморфні модифікації: α -Ті з гексагональною щільно упакованою граткою та високотемпературну β -Ті з кубічною центрованою граткою. Температура поліморфного перетворення $\alpha \leftrightarrow \beta$ становить 880 °С. Результати рентгенографічних досліджень впливу термічної обробки на фазовий склад металокерамічного композиту представлено на (рис. 6.15 (3)–(6)). Показано, що гартування композиту в маслі, воді та на повітрі не викликає фазові зміни в матеріалі. Також не відбувається взаємодія між матеріалом матриці α -Ті та волокон ТіВ, оскільки інтенсивність дифракційних максимумів, що належать бориду титану, майже не змінюється. Варто зазначити, що форма піків дифракційних максимумів α -титану після термомеханічної обробки стає більш розмитою, що може свідчити про подрібнення структури на рівні ОКР. Також це може характеризувати напружено деформований стан.

За результатами рентгеноструктурних досліджень було розраховано розміри ОКР матричної фази металокераміки (табл 6.4). Показано, що термомеханічна обробка не збільшує розміри ОКР, а, навпаки, подрібнює з 22,0(3,2) нм до 15,9(2,4) нм, відразу після плавки та після гартування у воді, відповідно. Це можна пояснити так: після переходу титану β область при температурі 900 °С і різкому гартуванню за відсутності β стабілізатора β -фаза титану не стабілізується, а формується вихідна α -фаза і розмір її ОКР безпосередньо залежить від швидкості охолодження. Гартування в воді має найвищу швидкість охолодження у порівнянні з гартуванням у маслі та на повітрі (табл. 6.3). Дифракційні максимуми, що відповідають фазі β -титану не було ідентифіковано.

6.2. Висновки до розділу 6

– Металографічним та рентгеноструктурним аналізом доведено, що під час прокатування довга вісь волокна орієнтується вздовж напрямку прокатування, тобто формується металокерамічний композит, армований переважно в одному напрямку.

– На основі даних експериментальних досліджень визначено механічну міцність армованого композиційного матеріалу, що складається із титанової матриці, армованої волокнами із бориду титану. Доведено, що армування волокнами із бориду титану дає змогу підвищити в два і більше разів міцність титану марки VT1-0, величина якої після прокатування має найвище значення 900 МПа.

– Встановлено вплив термообробки на властивості металокерамічного композиту титан-борид титану. Показано, що зі збільшенням швидкості охолодження зменшується величина пластичної деформації композиційного матеріалу. Найбільші значення пластичності 13 % досягається у випадку охолодження в маслі з наступним відпалом при температурі 550 °С.

– Встановлено, що термічна обробка суттєво не змінює величини мікротвердості композиційного матеріалу і змінюється в межах 2,7–4,7 ГПа. Підвищення твердості зі зростанням навантаження зумовлено шаруватим розташуванням більш твердих волокон із бориду титану, кількість яких спочатку зростає, а потім залишається незмінною.

РОЗДІЛ 7

ВПЛИВ ПРИРОДИ МАТРИЧНОЇ ФАЗИ НА СТРУКТУРНО ГЕОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ ІЗ РОЗПЛАВУ КВАЗІБІНАРНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Ti-B-La

З метою встановлення впливу природи матричної фази та швидкості кристалізації на розміри та кількість волокон під час затвердіння розплаву квазібінарного евтектичного сплаву Ti-TiB досліджувалися кристали спрямовано закристалізовані в умовах безтигельної зонної плавки зі швидкістю охолодження 10^3 °/с та порошки відцентрово-розпилені, швидкість охолодження розплаву при отриманні яких складала 10^5 °/с.

Для виявлення впливу природи матричної фази вивчали вплив швидкості кристалізації на розмір волокон із дибориду титану під час відцентрового розпилювання евтектичного сплаву $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. Слід зазначити, що матриця із титану має в 5 разів меншу теплопровідність, ніж матриця із гексабориду лантану. Враховуючи те, що волокна із дибориду титану кристалізуються із розплаву, то основним фактором, що впливає на швидкість пересування фронту кристалізації, а відтак і розміру волокнистих включень із бориду титану, є переважно відведення теплоти кристалізації за рахунок передачі тепла від центру краплі розплаву до її поверхні найперше через закристалізовані прошарки евтектичних сплавів.

Насправді у фізичному експерименті по розпиленню розплавів евтектичних сплавів $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ та Ti-TiB реалізується подібність процесів теплопередачі від центру краплі до її поверхні, що дає змогу встановити переважний вплив природи матричної фази на процеси кристалізації і, перш за все, процеси формування структури природньо армованих матеріалів під час кристалізації евтектичних сплавів квазібінарних систем.

Дослідженнями мікроструктури закристалізованих в умовах спрямованої кристалізації при максимально можливих швидкостях пересування зони розплаву 10 мм/хв сплавів Ti-TiB показано (рис. 7.1–7.2).

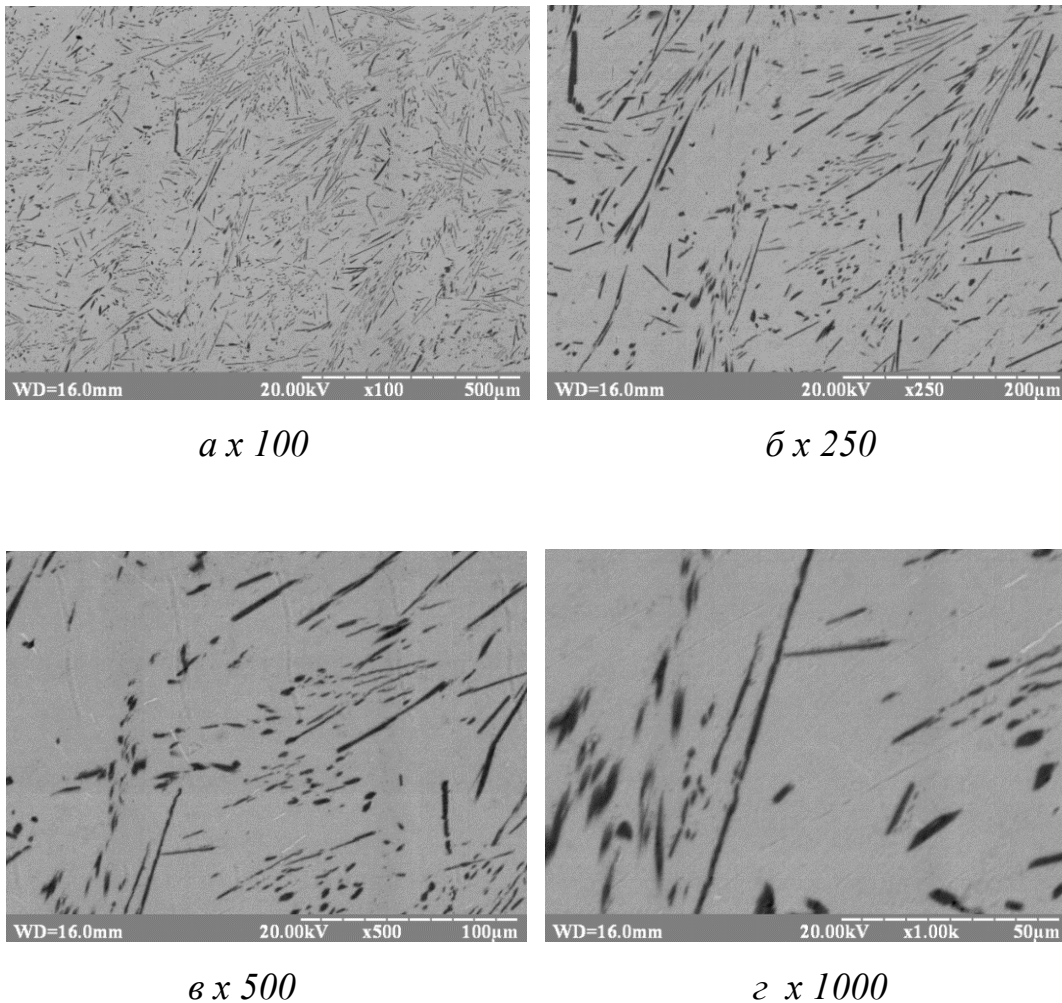


Рисунок 7.1 – Мікроструктура спрямовано-закристалізованого сплаву Ті-ТіВ у площині повздовжнього перерізу кристалу паралельного до напрямку кристалізації

Встановлено, що мікроструктура спрямовано закристалізованого сплаву (рис. 7.1) являє собою матрицю сірого кольору з включеннями більш темного кольору, що в поперечному перетині до напрямку кристалізації кристалу виглядають переважно, як рівновісні крапління (рис. 7.2). Натомість в площині повздовжнього перетину спостерігаються більш темні включення, витягнуті в напрямку росту кристалу. Оскільки поперечний перетин витягнутих включень приблизно такий же за розмірами, як і в площині, перпендикулярній до напрямку росту кристалу, то можна стверджувати, що більш темна фаза – це волокна.

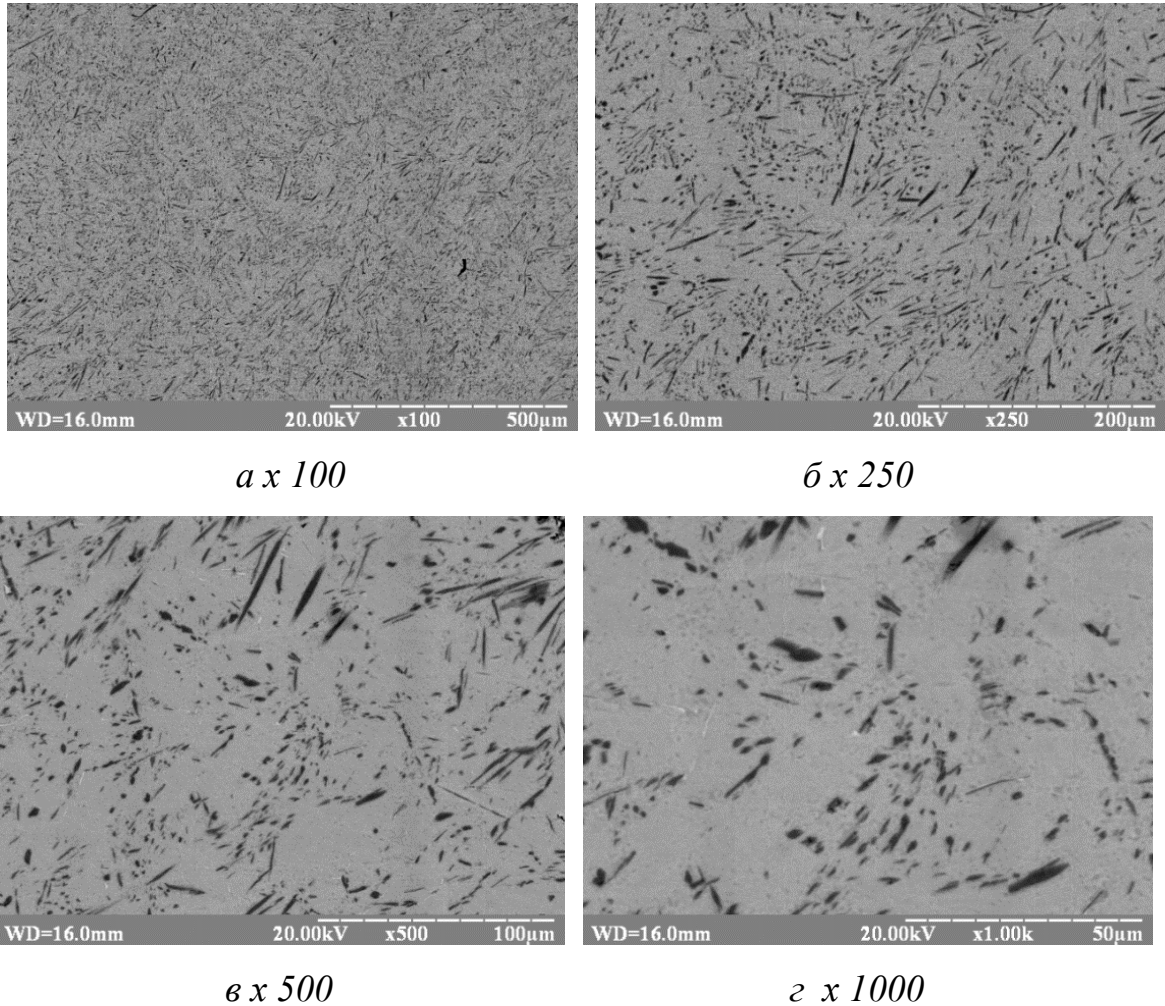


Рисунок 7.2 – Мікроструктура спрямовано закристалізованого сплаву Тi - ТiВ в площині поперечній до напрямку кристалізації

Аналіз мікроструктури порошків (рис. 7.3), отриманих методом відцентрового розпилення, показав, що структура являє собою сіру матрицю, та щільно розташовані по всьому об'єму порошку значно більш дисперсні, в порівнянні з спрямовано-закристалізованим сплавом та хаотично орієнтовані включення темно- та світло-сірого кольору.

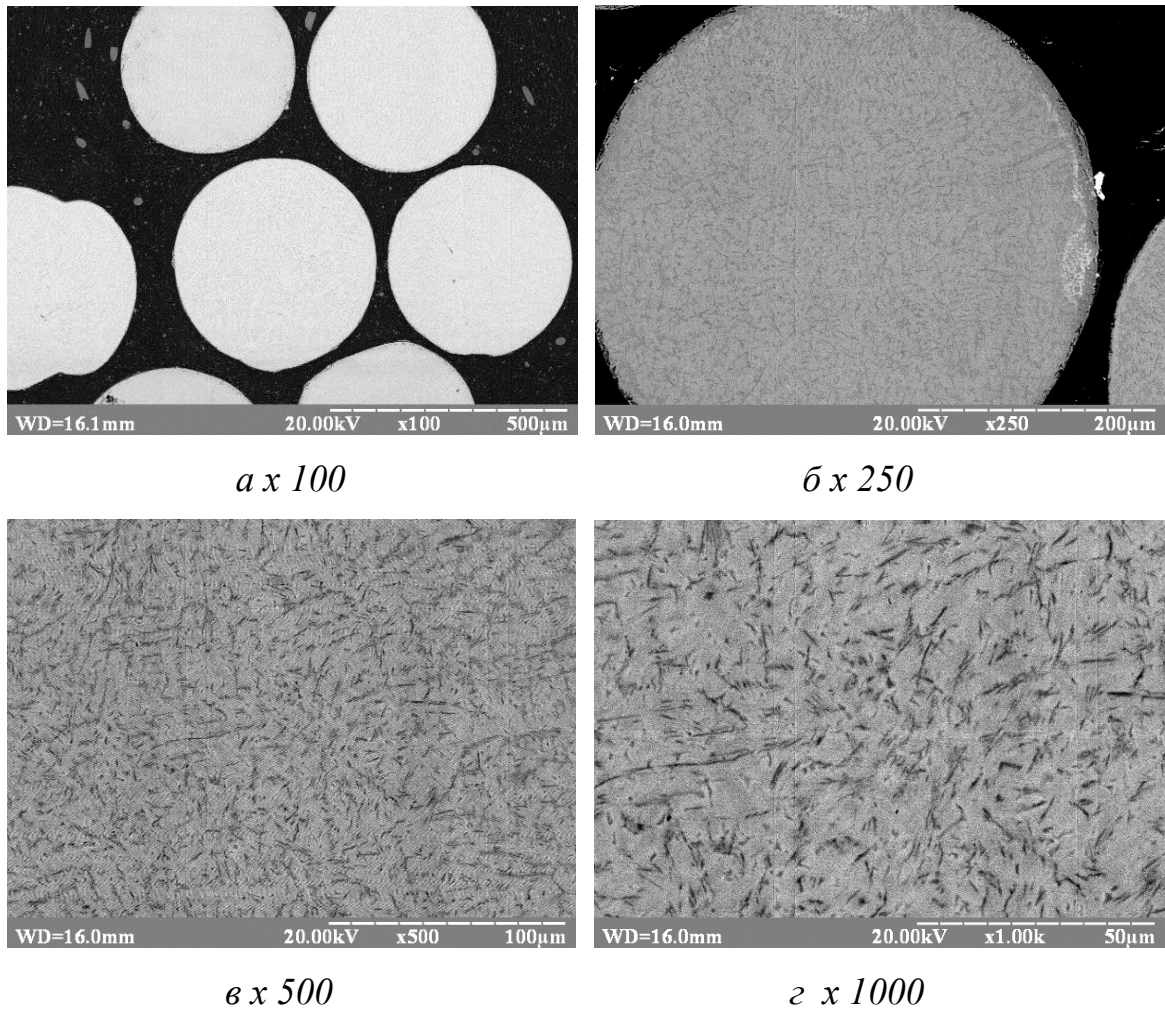


Рисунок 7.3 – Мікроструктура порошків Ti-TiB, отриманих в умовах масової кристалізації

З метою з'ясування фазового складу спрямовано закристалізованих сплавів проведено рентгенофазовий аналіз кристалу в площині поперечного та повздовжнього перетину. Встановлено (рис. 7.4), що сплав складається із двох фаз титану та монобориду титану. Вміст альфа-титану становив 75 мас. %, бета-титану – 19.1 мас. %, а фази монобориду титану – 6 мас. %. Причому, оскільки частково піки в площині повздовжнього перетину дещо нижчі, ніж в поперечному, то можна стверджувати, що спостерігається текстурованість кристалу внаслідок витягнутості включень із монобориду титану в напрямку кристалізації.

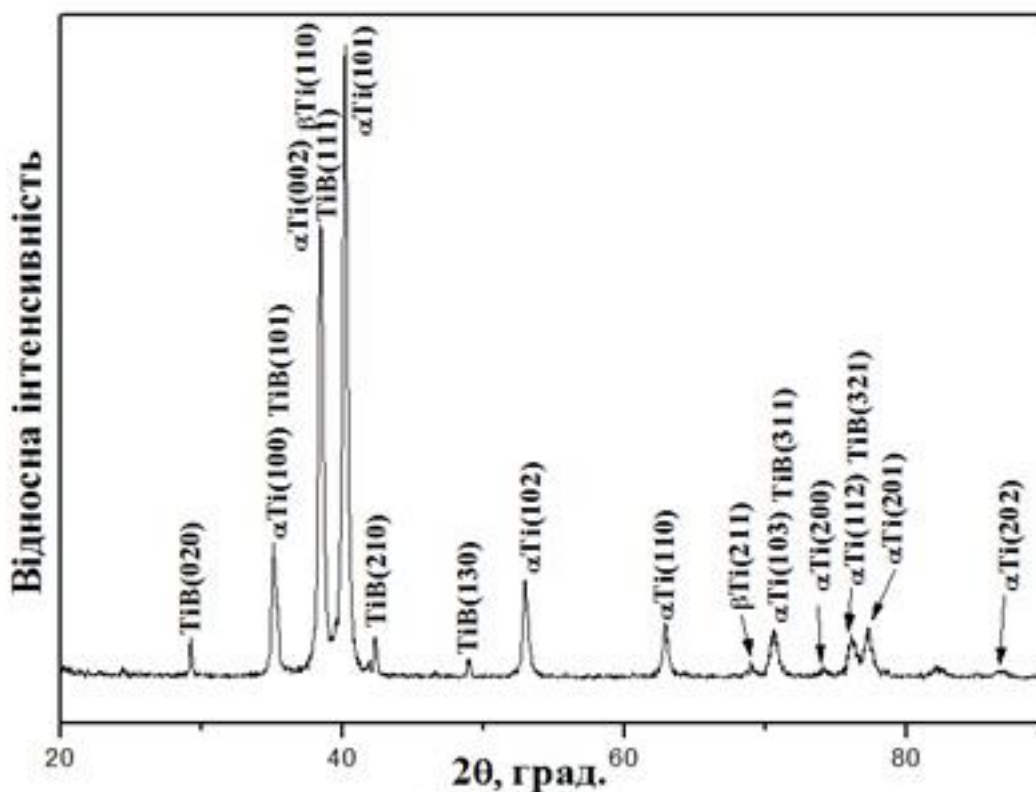


Рисунок 7.4. – Рентгенограма спрямовано закристалізованих сплаву Ti-TiV

Таким чином виявлена анізотропія мікроструктури кристалів спрямовано--закристалізованого евтектичного сплаву Ti-TiV, яку можна представити у вигляді схеми (рис. 7.5).



Рисунок 7.5 – Схема розташування волокон в кристалі Ti-TiV, вирощеному на установці «Кристал-206»

За даними мікрорентгеноспектрального аналізу порошків Ti-TiB, отриманих в умовах розпилення (рис. 7.6), матрична фаза містить переважно чистий титан (табл. 7.1). А волокна більш темної фази складаються із Ti, інтенсивність піків якого нижча, ніж у матричній фазі, проте, оскільки прилад «Рем 106И» не контролює вміст В, то можна припустити, що зменшення інтенсивності ліній характеристичного рентгенівського випромінювання титану від більш темних включень мікроструктури обумовлено наявністю В. Тобто, за даними мікрорентгеноспектрального аналізу, волокна можна ідентифікувати, як фазу із TiB.

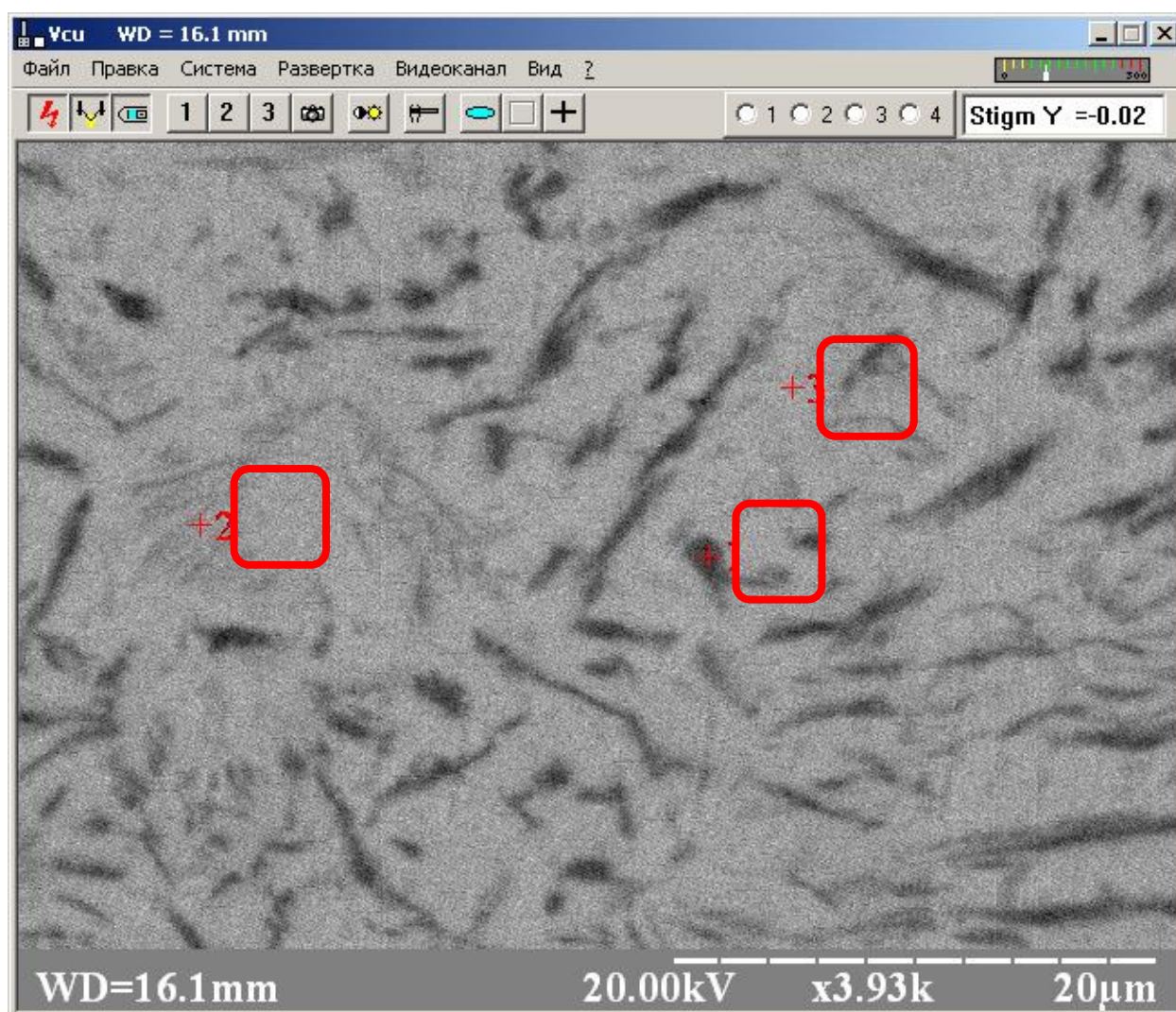


Рисунок 7.6 – Мікроструктура матеріалу порошка з вказаними точками контролю хімічного складу мікрорентгеноспектральним методом

Таблиця 7.1. Хімічний склад фаз порошків Ti-TiB, отриманих в умовах масової кристалізації

Номер точки вимірювання	ЕЛЕМЕНТ	Інтенсивність, в.о.	Вміст, МАС. %	Атом.%
Загальний	Ti	7434	99,88	99,8
	Si	8	0.05	0.093
	Al	7	0,06	0,108
1	Ti	6494	99,91	99,849
	Si	9	0.07	0,116
	Al	2	0.02	0,035
2	Ti	6781	99,99	99,976
	Si	2	0.01	0,021
	Al	–	–	–
3	Ti	7404	99,93	99,878
	Si	11	0,07	0,122
	Al	–	–	–

Оскільки, згідно з діаграмою стану, Ti-B під час кристалізації із розплаву можуть утворюватись як моноборид титану, так і диборид титану (рис. 7.3), то надалі проводилися дослідження фазового складу за допомогою рентгенофазового аналізу.

За результатами рентгенофазового аналізу (рис. 7.7) встановлено, що композит складається з альфа-титану та фази монобориду титану. Вміст фази альфа-титану становив 93 %, а фази монобориду титану – 7,1 %. Таким чином,

беручи до уваги отримані результати рентгенофазового і мікрорентгеноспектрального аналізу, можна сказати, що фаза дибориду титану повністю відсутня. А домішки кремнію та алюмінію, що були виявлені в результаті проведення мікрорентгеноспектрального аналізу порошків Ti-TiB, отриманих в умовах масової кристалізації, також не були виявлені рентгенофазовим аналізом, оскільки їх вміст не перевищує 1,5 мас. %.

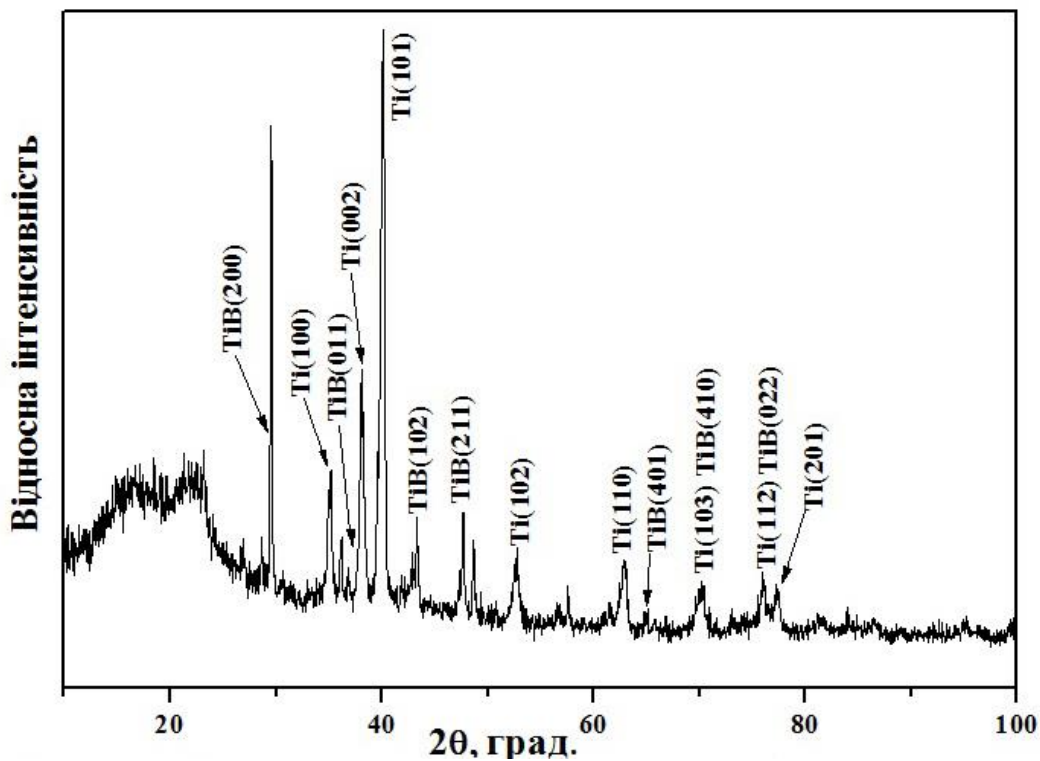


Рисунок 7.7 – Рентгенограма порошків Ti-TiB, отриманих в умовах масової кристалізації

З метою встановлення розміру включень у кристалах спрямовано закристалізованого сплаву та порошків, отриманих методом відцентрового розпилення, було проведено травлення зразків із використанням плавикової кислоти (рис. 7.8). Дослідження розміру волокон монобориду титану в зразках, отриманих цими методиками, показало, що розмір волокон монобориду титану, отриманого в умовах спрямованої кристалізації лежить у межах від 2,97 мкм до 72

мкм, а волокна монобориду титану в структурі порошків, отриманих в умовах масової кристалізації, мали розміри від 1,27 мкм до 7,95 мкм.

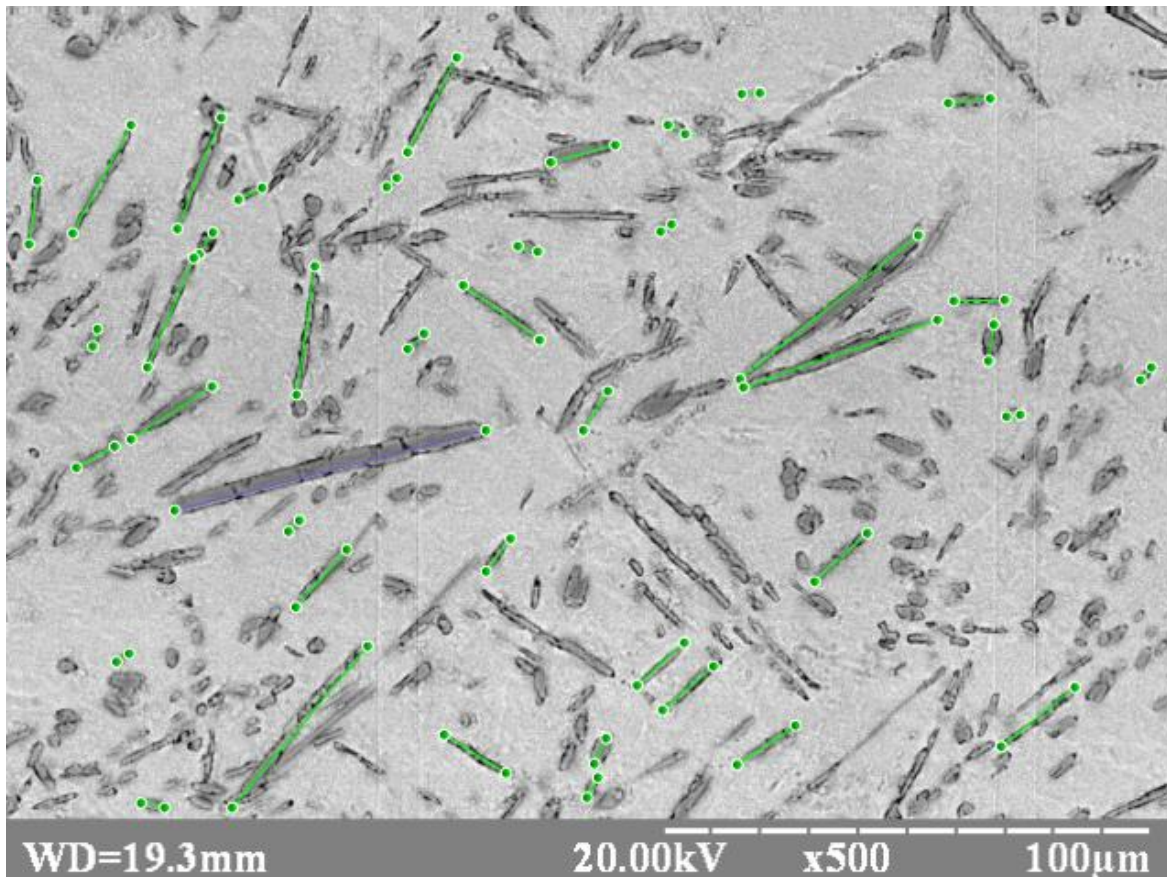


Рисунок 7.8 – Мікроструктура спрямовано закристалізованого сплаву Ті-ТіВ, після травлення

Для співставлення властивостей армованих композиційних матеріалів, отриманих в умовах спрямованої і масової кристалізації, проводили вимірювання твердості зразків методом Віккерса. Перші вимірювання при мінімальних навантаженнях показали, що твердість на спрямовано закристалізованих сплавах змінюється в широких межах. Оскільки волокна із монобориду титану мають на порядок вищу твердість, то неоднорідність твердості по об'єму кристала може бути зв'язана з тим, що під індентор потрапляє різна кількість надтвердих волокон. Тому надалі було вивчено вплив навантаження на твердість спрямовано закристалізованого композиту. На рисунку 7.9 показано, що зі збільшенням навантаження на індентор відхилення в значеннях твердості зменшується і практично стає незмінним при навантаженні 1,96 Н. Таким чином, значення

твердості змінювались від 2,7 ГПа при навантаженні в 0,981 Н до 3,7 ГПа при навантаженні в 0,098 Н.

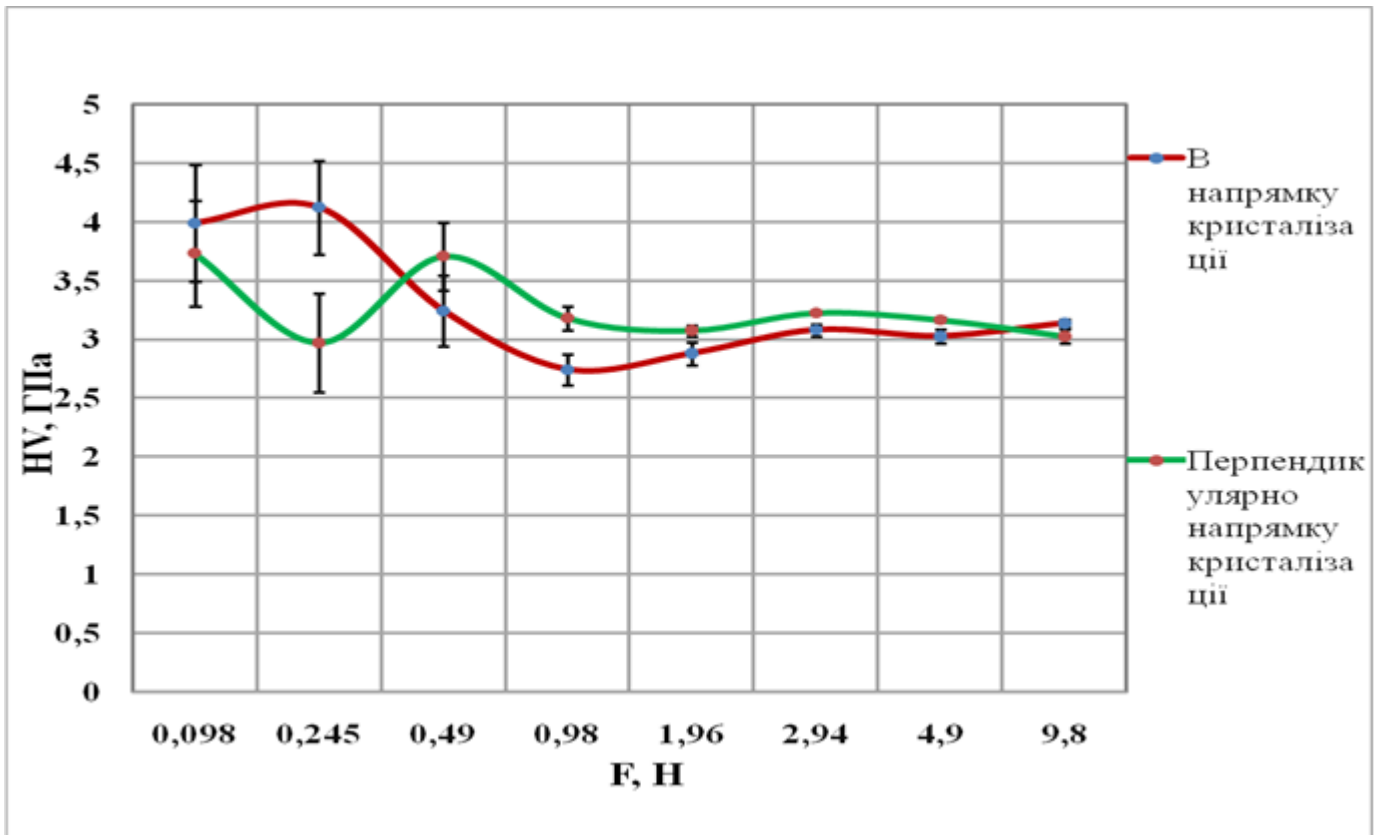


Рисунок 7.9 – Графік мікротвердості сплаву Ti-TiB, отриманого спрямованою кристалізацією

Вимірювання твердості композиційних матеріалів, отриманих в умовах масової кристалізації, (рис. 7.10) показали, що при невеликих навантаженнях значення твердості змінюється, як і в спрямовано-закристалізованих у широких межах, що свідчить про неоднорідність композиту і обумовлюється попаданням індентору на різну кількість волокон. Значення твердості масово-закристалізованих були на 25 % більші, у порівнянні з спрямовано-закристалізованими і склали 5,5 ГПа при навантаженні в 9,8 Н до 7,2 ГПа при навантаженні в 0,49 Н.

Найбільш правильним значенням слід вважати твердість, отриману при найбільшому навантаженні, бо в такому разі індентор одночасно потрапляє на максимальну кількість волокон.

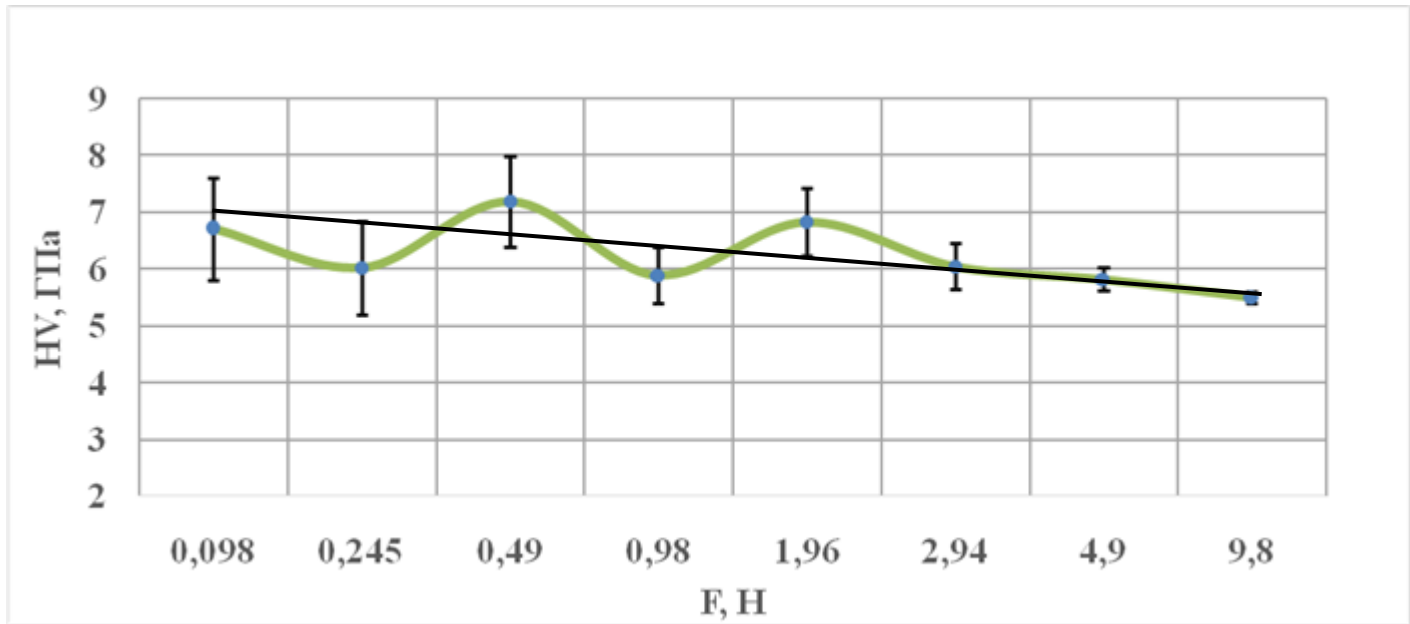


Рисунок 7.10 – Графік залежності мікротвердості від навантаження сплаву Ti-TiB, отриманого в умовах масової кристалізації

Більші значення твердості масово закристилізованого сплаву можна пояснити більшою кількістю волокон, що фіксується даними рентгенофазового аналізу, та їх більш однорідним розподілом по об'єму матричної фази. Слід також зазначити, що збільшення твердості може бути спричинено дефектністю мікроструктури матричної фази та механічними напруженнями, що вірогідно збільшуватимуться по величині зі зростанням швидкості охолодження композиційного матеріалу із-за різниці коефіцієнтів термічного розширення матриці з титану та волокон із бориду титану.

Для встановлення закономірностей формування структури порошки розміром 500–30 мкм, отримані відцентровим розпиленням розплавів евтектичного сплаву LaB₆-12мас.% TiB₂ піддавалися кількісному металографічному аналізу (рис. 7.11). Показано, що швидкість охолодження під дією відцентрових сил крапель розплаву складає 10⁶ град/хв.

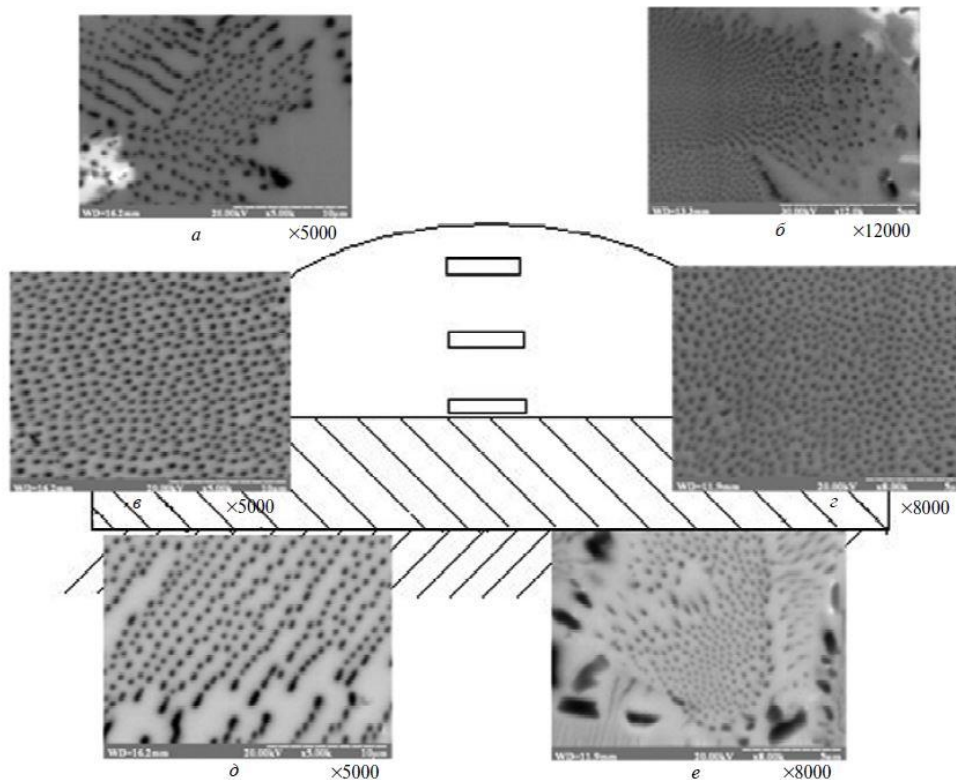


Рисунок 7.11 – Мікроструктура крапель розплаву евтектичного сплаву систем $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2 + 1\% \text{V}$ (за масою) (а, в, д) і $\text{LaV}_6\text{-TiV}_2 + 2\% \text{V}$ (за масою) в (б, г, е), закристалізованих на мідній пластині: верх (а, б), середина (в, г) і низ (д, е) краплі.

Оскільки температури плавлення евтектичних сплавів систем $\text{LaV}_6\text{-12 мас.}\% \text{TiV}_2$ та Ti-TiV відрізняються не більше ніж на $300\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$, то приблизно швидкість охолодження визначатиметься температурою газу аргону та умовами теплообміну в об'ємі краплі розплаву. Оскільки розмір волокон із дибориду титану на порядок менший, ніж розмір волокнистих включень бориду титану в закристалізованих краплях розплаву сплаву Ti-TiV , то можна стверджувати, що це обумовлено в п'ять разів більшою тепловідністю матричної фази з гексабориду лантану в сплаві системи $\text{LaV}_6\text{-12 мас.}\% \text{TiV}_2$ у порівнянні з теплопровідністю матриці із титану в системі Ti-TiV . Окрім того, в поперечному перетині закристалізованої краплі металокерамічного сплаву не спостерігається направленості мікроструктури.

7.1 Висновки до розділу 7

– Волокна боридів розташовуються хаотично по об'єму краплі і мають на порядок більший розмір у порівнянні з включеннями дибориду титану в керамічному композиті. Такі особливості формування мікроструктури можуть бути пов'язані також із тим, що теплове переохолодження, достатнє для кристалізації розплаву, може досягатися по всьому об'єму краплі в зв'язку із в 5 разів нижчою теплопровідністю титану і кристалізації відбувається в режимі масової. Тоді як в краплі із евтектичного сплаву LaB_6 -12мас.% TiB_2 відведення теплоти кристалізації на поверхню краплі встигає відводитися за рахунок вищої в 5 разів теплопровідності матричної фази із гексабориду лантану та дещо вищої швидкості охолодження в зв'язку з вищою на 300 °С температурою краплі розплаву.

– Таким чином, причиною більших на порядок за розмірами волокон та більша в порівнянні з керамічним сплавом розорієнтація волокон боридних фаз пов'язана з природою матричної фази і, перш за все, теплопровідністю, що не дозволяє реалізувати спрямовану кристалізації розплаву евтектичного сплаву Ti-TiB , навіть у випадку найвищих швидкостей охолодження 10^5 – 10^6 . Саме тому волокнисту мікроструктуру металокерамічних композитів системи Ti-TiB можна формувати переважно під час малих об'ємів розплаву, реалізуючи максимальні швидкості охолодження, що забезпечує формування волокон мікронного розміру по діаметру.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання дисертаційної роботи встановлено фізико-механічні властивості армованого композиту на основі титану, отриманого методом направленої кристалізації електронно-променевим переплавом та безтигельною зонною плавкою, а саме:

1. Встановлено, що під час спрямованої кристалізації евтектичного сплаву титан-борид титану формується композит, що являє собою матрицю із технічно чистого титану та витягнутих у напрямку руху фронту кристалізації стрижневих включень із бориду титану.

2. У процесі спрямованої кристалізації зливку діаметром 100 мм відбуваються процеси коалесценції включень боридної фази, що збільшує поперечні розміри і зменшує кількість включень боридної фази в 3–5 разів. Основною причиною коаліценції та полосатої неоднорідності мікроструктури може бути додатковий підігрів розплаву евтектичного сплаву з поверхні.

3. Укрупнення зумовлює зменшення кількості включень із бориду титану майже на порядок у центральній частині зливку в порівнянні з периферійною внаслідок неоднорідності температурного поля в розплаві та на фронті кристалізації зливку.

4. У процесі дослідження кінетики процесу спрямованої кристалізації розплаву евтектичного сплаву встановлено вплив швидкості кристалізації на розмір, морфологію та кількість включень із надтвердого бориду титану.

5. Доведено, що збільшення температурного градієнта в кристалі та на фронті кристалізації вдвічі зменшує діаметр та кількість включень із бориду титану на порядок.

6. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що найбільші швидкості охолодження та температурні градієнти в кристалічній фазі та на фронті кристалізації можуть реалізуватися під час отримання евтектичного сплаву у вигляді порошку шляхом диспергування розплаву. Тому порошкова технологія є

найбільш ефективною для виготовлення армованих металокерамічних матеріалів і, перш за все, сплавів титану армованих боридом титану.

7. Доведено, що включення складаються із двох та більше зерен, когерентно зв'язаних у повздовжньому напрямку, що призводить до руйнування включення із бориду титану в повздовжньому напрямку під час розтягування композиту в цілому.

8. Встановлено, що зменшення діаметра включень та збільшення їх кількості при постійній об'ємній долі дає змогу підвищити міцність у межах 100 МПа, але при цьому збільшити пластичність до 3–5 %.

9. Фрактографічними дослідженнями поверхонь руйнування композитів, утворених у результаті випробувань на розтягування зі швидкостями деформування 0.2–2 мм/хв доведено, що міцність щеплення керамічних включень із бориду титану з матрицею з технічно чистого титану вища за міцність самих включень, у тому числі монокристалічних, і тому не виступають над поверхнею руйнування матричної фази.

10. Металографічним та рентгеноструктурним аналізом доведено, що під час прокатування довга вісь волокна орієнтується вздовж напрямку прокатування, тобто формується металокерамічний композит, армований переважно в одному напрямку.

11. На основі даних експериментальних досліджень визначено механічну міцність армованого композиційного матеріалу, що складається з титанової матриці, армованої волокнами із бориду титану. Доведено, що армування волокнами з бориду титану дає змогу підвищити в два і більше разів міцність титану марки VT1-0, величина якої після прокатування має найвище значення – 900 МПа.

12. Встановлено вплив термообробки на властивості металокерамічного композиту титан-борид титану. Показано, що зі збільшенням швидкості охолодження зменшується величина пластичної деформації композиційного матеріалу. Найбільші значення пластичності 13 % досягаються у випадку охолодження в маслі з наступним відпалом при температурі 550 °С.

13. Встановлено, що термічна обробка суттєво не змінює величини мікротвердості композиційного матеріалу і змінюється в межах 2,7–4,7 ГПа. Підвищення твердості зі зростанням навантаження зумовлено шаруватим розташуванням більш твердих волокон із бориду титану, кількість яких спочатку зростає, а потім залишається незмінною.

14. Таким чином, причиною більших на порядок за розмірами волокон та більша в порівнянні з керамічним сплавом розорієнтація волокон боридних фаз пов'язана з природою матричної фази і, перш за все, теплопровідністю, що не дає змогу реалізувати спрямовану кристалізацію розплаву евтектичного сплаву Ti-TiB, навіть у випадку найвищих швидкостей охолодження 10^5 – 10^6 . Саме тому волокнисту мікроструктуру металокерамічних композитів системи Ti-TiB можна формувати переважно під час малих об'ємів розплаву, реалізуючи максимальні швидкості охолодження, що забезпечує формування волокон мікронного розміру по діаметру.

15. У зливках діаметром 100 мм встановлено неоднорідність мікроструктури та досліджено вплив кінетичних параметрів на кількість і розмір волокон та механічні характеристики сплаву Ti-TiB. Також доведено, що армування волокнами підвищує міцність з термодформаційною обробки від 3–5 до 18 %, що характеризує матеріал, як конструкційний.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. А.А.Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Польшкин. Титановые сплавы., Состав, структура, свойства. ВИЛС–МАТИ Москва 2009 184с.
2. Ильин, А.А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник /А.А. Ильин, Б.А. Колачев, И.С. Польшкин. – М. : ВИЛС–МАТИ, 2009. – 520 с.
3. Luetjering, G., Williams, J. C. Titanium. Engineering Materials and Processes / G.Luetjering, J. C. Williams. – Berlin : Springer, 2007. – 442 p.
4. Sahay S. S. Evolution of microstructure and phases in in–situ processed Ti–TiB composites containing high volume fractions of TiB whiskers / S.S. Sahay, K.S. Ravichandran, R. Atri, B. Chen, J. Rubin // J. Material Research. 1999.Vol.14. P. 4214–4223.
5. Гармата В.А., Петрунько А.Н., Галицкий Н.В., и др., Титан/В.А.Гармата, А.Н. Петрунько, Н.В.Галицкий. – М.: Металургія, – 1983,– 559с.
6. Бибииков Е.Д., Глазунов С.Г., Неуструев С.С., и др., Титановые сплавы/ Е.Д.Бибииков, С.Г.Глазунов, С.С.Неуструев. – М.: металлургия, – 1983. – 295с.
7. Чечулин Б.Б., Ушков С.С., Разуваева В.Н. Титановые сплавы в машиностроении/. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд–ние) 1977. – 247с.
8. Походня И.К. Газы в сварных швах/ И.К.Походня.– М.: Машиностроение, 1972. – 258с.
9. Рисованый В. Д., Захаров А. В. и др. Бор в ядерной технике. — 2–е, перераб. и доп.. — Димитровград: ОАО "ГНЦ НИИАР", 2011. — 668 с.
10. CRC Handbook of Chemistry and Physics / Ed.: David R. Lide; William M. Haynes; Thomas J. Bruno. — 95th ed. — CRC Press, 2014. — 2704 p. — ISBN 978–1–48–220867–2.

11. Murray J.L. The B–Ti (boron–titanium) system / J.L. Murray, P.K. Liao, K.E. Spear // Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys / Ed. J.L. Murray. – Ohio (USA): ASM International Materials Park, 1987. – P. 33–38.
12. Hyman M.E. Microstructure evolution in TiAl alloys with B additions: conventional solidification / M.E. Hyman, C. McCullough, J.J. Valencia, C.G. Levi, R. Mehrabian // Metall. Trans. A. – 1989. – 20A. – P. 1847–1859.
13. Ю.Б.Кузьма. Кристаллохимия боридов. Львов: «Вища школа», 1983.
14. R.Gonzalez, M.G.Barandika, D. Ona et. al. New binder phases for the consolidation of TiB₂ hardmetals // Mat. Sci. Engin. 1996, v.A216, p.185–192.
15. Еременко Б.Н., Третьяченко Л.Н. тройные системы титана с переходными металлами IV – VI групп/ Б.Н.Еременко. – Киев: Наук.думка, 1987.– 232с.
16. Firstov S.A. Titanium–matrix composites in comparison with ceramic ones // Advanced Multilayered and Fibre–Reinforced Composites / In: Haddad Y.M. (Ed.). – Kluwer Academic Publishers. – 1998. – P. 175–186.
17. Трефилов В.И. Физические основы прочности тугоплавких металлов / В.И.Трефилов, Ю.В. Мильман, С.Н. Фирстов. – Киев: Наук.думка, 1975. – 315с.
18. Л.И.Гладких, О.Н.Григорьев, О.В.Соболь, и др. Структура и прочность композиционной керамики TiB₂–CrB₂ и TiB₂–W₂B₅, полученной методом горячего прессования/ Гладких Л.И, Григорьев О.Н, Соболь О.В. – Киев: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (82), с.139–142.
19. Петрякова – Соколова И.В. Популярна бібліотека хімічних елементів / Під. Ред. И.В. Петрякова – Соколова.– М.: Наука, 1983. – 576с.
20. Зубків Л.Б. Космічний метал: (Усе про титан) /Л.Б. Зубків. – М.: Наука, 1987. – 128с. – (Серія «Наука і технічний прогрес»)
21. Андреев А.Л., Аношкин Н.Ф., Борзецовская К.М. Титановые сплавы. Плавка и литье титановые сплавов/ А.Л. Андреев, Н.Ф. Аношкин. К.М.Борзецовская и др. // М. «Металлургия», 1978.

22. Гнатуш В.А., Григораж М.Ю., Жук Г.В. Цветные металлы: алюминий, медь, титан. Справочник бизнесмена/ В.А.Гнатуш, М.Ю. Григораж, Г.В. Жук, и др. Под обид ред. В.А. Гнатуша – К.: Внешторгиздат, 2007. – 397с.
23. Мусатов М.М., Фридман А.Ш., Фролов В.А. Состояние технологии производства слитков титановых сплавов за рубежом/ М.М.Мусатов, А.Ш.Фридман, В.А. Фролов и др. // Технология легких сплавов. – 1990. – № 8 – С.60–75.
24. Лазарев В.Г. Оценка температуры превращения титановых сплавов по химическому сплаву / В.Г.Лазарев, Т.К. Полякова / Цветные металлы. – 1982. – № 3 – С.–86–87.
25. Preparation and characterization of extra– low oxygen otanium/Okabe T.N. Nakamura M., // Titanium 92: Sci And Technol. : Proc.Symp World Titanum Cont. San Diego. Coht. June 29 – July 2, 1992. Vol.3. Warendale. 1992.– p. 2273.
26. Mc Kinley T.D. Effeet of impurities on the hardness of titanium //T.D. Mc.Kinley «J.Electrochen S`oe» – 1966.– vol.103. –№10.– p.561–567.
27. Пульцин Н.М. Взаимодействие титана с газами – М.: Metallurgia, 1979. – 216с.
28. Ремізов Г.О., Готвянский Ю.Я., Нікітін Д.О. Індукційні процеси в спеціальній металургії/ Г.О.Ремізов, Ю.Я. Готвянський, Д.О. Нікітін. Навч.посібн. Київ. НТУУ «КПІ», 2014, –254с.
29. Шурьга А.Б. Вакуумная индукционная плавка /А.Б.Шурьга.– М.: НИЯУ МИФИ, 2010, – 64с.
30. Чернега Д.Ф., Богушевський Б.С., Готвянский Ю.Я. Основи металургійного виробництва металів і сплавів. Підручник /Д.Ф. Чернега, Б.С. Богушевський, Ю.Я. Готвянский/– К.: Вища шк., 2006. –503с.
31. Григоренко Г.М., Шейко И.В. Индукционная плавка металов в холодних тиглях и охлаждаемых секционных кристаллизаторах.– К. «Сталь», 2006.– 320с.

32. Ремізов Г.О. Плавильні агрегати спеціальної електрометалургії Атлас. Ч.1: електрошлакові дугові та індукційні вакуумні печі. За ред. Б.Е.Патона, Д.Ф.Чернеги / Г.О.Ремізов. – К.: ІВЦ «Політехніка», 2002. – 96с.
33. Ремізов Г.О. Вакуумно – дуговий перепплав. Технологія та розрахунки/ Г.О.Ремізов. Навч. посіб. – К.: НТУУ «КПІ», 2010, – 148с.
34. Шаповалов В.А., Шейко І.В., Ремізов Г.О. Плазмові процесм та устаткування в металургії, за ред. акад. Б.Е.Патона/ В.А.Шаповал, І.В. Шейко, Г.О.Ремізов. – К.: «Хімджест», – 2012.– 384с.
35. Ремізов Г.О. Плавильні агрегати спеціальної електрометалургії. Атлас 4.2. Плазмово – дугові печі. За ред. акад. Б.Е.Патона, Д.Ф.Чернеги/ Г.О.Ремізов. – К.: ІВЦ «Політехніка»
36. Ремізов Г.О. Електронно – променеві установки і плавка: Конструкції та розрахунки/ Г.О.Ремізов. Навч. посібн. – Київ. НТУУ «КПІ», 2011, – 160с.
37. Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Ахонини С.В. и др. Электронно – лучевая плавка титана / Б.Е. Патон, Н.П. тригуб, С.В. Ахонин. – К.: Наук. думка. – 2006, – 248с.
38. Ремізов Г.О. Плавильні агрегати спеціальної електрометалургії/ Г.О.Ремізов. Атлас 4.3. Електронно – променеві тем, магнітодинамічні помпи. За ред. Б.Е.Патона, Д.Р.Чернеги, – К.: ІВЦ «Політехнічна», 2005.– 78с.
39. Электронно – лучевая плавка в литейном производстве. Под.Ред. С.В.Лодохіна. – К.: «Сталь», 2007.– 626с.
40. Медовар Б.И., Саенко В.Я., Медовар Л.Б., и др. Свойство толстых плит. Прокатанных из листового крупнотоннажного слитка титана ВТ1–О ДПП массой 4.5 т //Прбл. Спец. Электрометаллурги/ Б.И.Медовар, В.Я. Саенко, Л.Б.Медовар.– 1995г. – №2 – С.10–14.
41. Фирстов С.А. Изучение влияния пластической деформации на механические свойства эвтектических сплавов системы Ti – Al – Si – Zr/ С.А.Фирстов, Ю.Н. Подрезов, Н.Н. Кузьменко, Н.И.Даниленко, Н.П.Бродниковский, Л.Д.Кулак //Физика и техника высоких давлений. – 2002.– 12, №3, С.28–37.

42. Ливанов В. А. Природа неоднородности структуры и свойств в прессованных полу фабрикатах из титана и его ___ – сплавов / В.А.Литванов, В.А.Колачев, С.М.Файнброн, В.А. Гришинин/ *Металловедение цветных металлов и сплавов*, 1978.–М.: Наука, 1978, – С.88–94.

43. Цыкуленко К. А. Титан.Проблемы производства. Перспективы. Аналитический обзор. Часть 1 / К.А.Цыкуленко // *Современная электрометаллургия*. 2007, № 1 – С.38–45.

44. Цыкуленко К. А. Титан.Проблемы производства. Перспективы. Аналитический обзор. Часть 2 / К.А.Цыкуленко // *Современная электрометаллургия*. 2007, №2 – С.41–49.

45. Цыкуленко К. А. Титан.Проблемы производства. Перспективы. Аналитический обзор. Часть 3 / К.А.Цыкуленко // *Современная электрометаллургия*. 2007, № 3 – С.38–45.

46. Шмыков А. А Справочник термиста Москва 1952год Государственное научно – техническое издательство машиностроительной литературы.

47. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and Applications / ed. C. Leyens, M.Peters. – Weinheim : Wiley–VCH Verlag GmbH, 2003. – 532 p.

48. Chandran, K.S.R. TiBw–Reinforced Ti Composites Processing, Properties, Application Prospects and Research Needs / K.S.R. Chandran, K.B. Panda, S.S.Sahay // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* – 2004. – V. 56. – P. 42–48.

49. Новые материалы / В.Н. Анциферов [и др.]; науч. ред. Ю.С. Карабасов. – М.:МИСИС, 2002. – 736 с.

50. Processing, Microstructure, Texture, and Tensile Properties of the Ti–6Al–4B–1.55B Eutectic Alloy / O. M. Ivasishin [et al.] // *Metal. Mater. Trans.* – 2008. – V. 39A. –P. 402–416.

51. Panda, K.B. Synthesis of Ductile Titanium–Titanium Boride (Ti–TiB) Composites with a Beta–Titanium Matrix The Nature of TiB Formation and Composite Properties. *Met. Mater. Trans.* – 2003. – V. 34A. –1371–1385p.

52. Chandran, K.S.R. TiBw–Reinforced Ti Composites Processing, Properties, Application Prospects and Research Needs / K.S.R. Chandran, K.B. Panda, S.S.Sahay // J. Miner. Met. Mater. Soc. – 2004. – V. 56. – P. 42–48.

53. Стасюк. О.О. – Закономірності впливу тугоплавких високомодульних сполук на структуру і властивості спечених титанових сплавів: – дис. на здобуття наук. ступеня канд. наук / О.О. Стасюк – К. : 2019, с.219

54. Ночовная Н.А. Перспективы и проблемы применения титановых сплавов / Н. Ночовная. – Ж. Авиационные материалы и технологии. 2007, с. 5–9.

55. Петухов А.Н. – Актуальные вопросы конструкционной прочности титановых сплавов и деталей из них / А. Петухов. – Ж. Авиационные материалы и технологии. 2007, с. 9–14.

56. K. Morsi, V.V. Patel, Processing and properties of titanium–titanium boride (TiB) matrix composites – a review, J. Mater. Sci. 42 (2007) 2037–2047.

57. Selective laser melting of in situ titanium–titanium boride composites: Processing, microstructure and mechanical properties – Hooyar Attar, Matthias Bo'nisch, Mariana Calin, Lai–Chang Zhang. 2014 Ж –л, №,

58. Microstructure and Mechanical Characteristics of VT10Based Composite Material Reinforced by Titanium Monoboride. E. R. Gaisina, R. A. Gaisin, V. M. Imayev, and R. M. Imayev. 2012p

59. Brittle–to–ductile transition in a Ti–TiB metal–matrix composite/ M. Ozerov, N. Stepanov, A. Kolesnikov, V. Sokolovsky, S. Zherebtsov* 2017p

60. Microstructure and mechanical properties of Ti–TiB based short–feber composite materials manufactured by casting and subjected to deformation processing/ R. A. Gaisin, V. M. Imayev, R. M. Imayev, and É. R. Gaisina – 2015

61. Біба Є.Г. – Формування структури та механічних властивостей конструкційних титанових сплавів під час активного спікання порошків гідриду титану: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. наук з держ. упр. / Є.Г. Біба – К. : НАДУ, 2016. – 25 с.

62. Композиционные материалы. Справочник / [Л.Р. Вишняков, Т.В. Грудина, В.Х. Кадыров, Д.И. Карпинос, В.И. Олейник]; за ред. Наукова Думка, 1985.–589 с.
63. Эллиот. Р. Управление эвтектическим затвердиванием/ Р. Эллиот. – Пер.с англ./ Под ред. Швиндлермана Л.С. – М.: Металлургия, 1987.–352с.
64. R. A. Gaisin, V. M. Imaev, R. M. Imaev, Microstructure and mechanical properties of Ti–TiB based short–fiber composite materials manufactured by casting and subjected to deformation processing. 2015
65. Электронно–лучевая плавка титана/ [Б.Е. Патон, Н.П. Тригуб, С.В. Ахонин, Г.В. Жук]; – Киев: Наук. Думка, 2006. – 248с.
66. Лобода П.І. Спрямовано закристалізовані бориди: монографія / П.І. Лобода. – К. : ТОВ «Праймдрук», 2012. – 395 с.
67. Лобода П.І., Ремізов Д.О., Григоренко С.Г., Березос В.О., Северін А.Ю. Однорідність мікроструктури сплаву Ti–TiB, отриманого в умовах електронно–променевого переплаву. Современная электрометаллургия №3. 2019. – 55–61с.
68. В.И Мочалов. Выращивание оптических кристаллов. Санкт–Петербург.– 2012. – 122с.
69. Бурханов Г.С. Высокочистые монокристаллы металлов, Высокочистые вещества. М.: 1993. – № 3. – С.7–14.
70. Kartavykh, A.V. Microstructure and mechanical properties control of γ TiAl(Nb,Cr,Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing / A.V. Kartavykh, E.A. Asnis, N.V. Piskun et al. // J. Alloys Compd. – 2015. – V.643. – P.S182–S186.
71. Kim, J.H. Effects of Si and C additions on the thermal stability of directionally solidified TiAl–Nb alloys / J.H. Kim, S.W. Kim, H.N. Lee et al. // Intermetallics. –2005. – V. 13 – P. 1038–1047.

72. Лобода П.І. Фізико–хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю. Дис. д.т.н.: 05.16.06. К., 2004. 512 с
73. Лобода П.І., Ремізов Д.О., Григоренко С.Г., Березос В.О., Северін А.Ю. Однорідність мікроструктури сплаву Ti–TiB, отриманого в умовах електронно–променевого переплаву. Современная электрометаллургия №3. 2019. – 55–61с.
74. Лобода П.І. Спрямовано закристалізовані бориди. – К .: Праймдрук, 2012. – 395с.
75. Witusiewicz V.T. The Al–B–Nb–Ti system. I. Re–assessment of the constituent binary systems B–Nb and B–Ti on the basis of new experimental data / V.T. Witusiewicz, A.A. Bondar, U. Hecht, S. Rex, T.Ya. Velikanova // J. Alloys Comp. – 2008. – Vol. 448. – P. 185–194.
76. Microstructure and mechanical properties of Ti–TiB based short–feber composite materials manufactured by casting and subjected to deformation processing/ R. A. Gaisin, V. M. Imayev, R. M. Imayev, and E. R. Gaisina – 2015
77. Біба Є.Г. – Формування структури та механічних властивостей конструкційних титанових сплавів під час активного спікання порошків гідриду титану: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня докт. наук з держ. упр. / Є.Г. Біба – К. : НАДУ, 2016. – 25 с.
78. Колесников А.Р. – Структура и свойства композита Ti–TiB.: Выпускная квалификационная работа/ А.Р. Колесников – Белгород.: НИУ «БелГУ», 2018. – 56с
79. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I., Remizov D.O., Bilyi O.I. Effect of the Crystallization Kinetic Parameters on the Structure and Properties of a Eutectic Alloy of the LaB₆–TiB₂ System. Journal of Superhard Materials. 2015, № 37. P. 394–401.
80. InSu Kim, MinYoung Song, JaeHwang Kim. – Effects of TieB and Si additions on microstructure and mechanical properties of AlCuMg based aluminum matrix composites. Journal of Alloys and Compounds. 2020.

81. Yuankui Cao , Yong Liu , Yunping Li , Bin Liu , Rongjun Xu. – Hot deformation behavior of nano-sized TiB reinforced Ti–6Al–4V metal matrix composites, *Mechanics of Materials*. (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2019.103260>.

82. Tingbo Zhang , Naiqin Zhaoa, Chunsheng Shi, Chunnian Hea, Enzo Liu., – Regulation of the interface binding and mechanical properties of TiB/Ti via doping–induced chemical and structural effects. – *Computational Materials Science*, 2019,

83. Liang Wang., Effect of melt hydrogenation on microstructure evolution and tensile properties of (TiB + TiC)/Ti–6Al–4V composites./ Liang Wang, Luobin Zhang, LiangShun Luo, Binbin Wang, Hui Yan, RuiRun Chen, YanQing Su, JingJie Guo, HengZhi Fu/ – *The Journal of Materials Research and Technology (JMRT)* – 2020