

## 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 % TiB<sub>2</sub>. 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  $\alpha$ -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 TiB<sub>2</sub>. 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 TiB<sub>2</sub> 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 підігрівання з поверхні розплаву і зменшенням швидкості кристалізації.

За допомогою кількісної металографії показано як змінюється кількість боридних включень, по площині, на  $100 \text{ мкм}^2$ . 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  $\alpha$ -Ti, причому зі збільшенням швидкості кристалізації області когерентного розсіювання як  $\alpha$ -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 закристилізованого 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 закристилізованого з розплаву та прокатаного 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 закристилізованих 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 відцинтрово-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 EPP and BZP method 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% TiB<sub>2</sub>. 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 light gray solid matrix phase and a darker phase in the form of elongated grains or fibers.

X-ray diffraction analysis revealed that the composite consists of alpha titanium and TiB phase. In the smelting process, titanium diboride interacts with titanium to form titanium monoboride TiB, the existence of which is more likely from a thermodynamic point of view than TiB<sub>2</sub>. The method of micro-X-ray spectral analysis showed that the chemical composition of the inclusions of the elongated darker phase corresponds to the equimolar ratio, which confirms the complete reaction of titanium with titanium diboride and the formation of titanium monoboride.

The microstructure of the alloy in the plane of the transverse and longitudinal section is a matrix of titanium with inclusions of the diboride phase. The length of the diboride phase in the longitudinal direction is 50–100 times greater 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 a decrease in the crystallization rate.

Quantitative metallography was used to study how the number of boride inclusions changes in the plane by 100  $\mu\text{m}^2$ . It is found that the number of inclusions of the boride phase 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 determine the influence of the melt crystallization rate of the eutectic quasi-binary alloy on the number, morphology and homogeneity of the distribution of titanium boride inclusions, the kinetics of the melt crystallization process under conditions of zone melting of powder materials was investigated. According to X-ray phase analysis, the titanium matrix of the composite material consists mainly of a phase of alpha titanium, and as the rate of crystallization of the coherent scattering region, both alpha titanium and titanium boride phase decreases, which agrees well with quantitative metallography. The boride inclusions formed at the edge of the crystal and in its central part are preferably elongated along the direction of crystal growth.

It is established that in the plane of the longitudinal section of the crystal as the crystallization rate increases, the number of diboride 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. For this purpose, the fins were subjected to a plate with a thickness of 2 mm from a directionally crystallized from the melt and rolled crystal eutectic alloy and heated with a beam of 200  $\mu\text{m}$  in diameter. This remelting allowed to increase the temperature gradient by about 2 times compared with the zone induction melting. According to quantitative metallography, the number of inclusions increased 40 times and the size of inclusions was less than 1  $\mu\text{m}$  in diameter, which is almost an order of magnitude less than the size of boride inclusions in alloys directed crystallized under induction band melting.

In order to determine the microhardness of the crystals of eutectic alloys, studies were performed depending on the load, both along and across the direction

of the boride phase inclusions. It is established 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.

In order to determine the effect of the number and size of titanium boride inclusions on the strength and ductility of eutectic alloy crystals, the samples were subjected to tensile testing. It is established that with increasing deformation rate with the same structural and geometrical characteristics of the composite, the strength increases. Stress – strain diagram has almost the same appearance and is observed regardless of the rate of deformation and the number of inclusions 4 characteristic areas. It is most clearly seen on the fracture microstructures obtained at minimum strain rates that the diboride 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, in order 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 values of strength are 150–200 MPa higher in comparison with unrolled with the smallest boride inclusions. During the tensile strength test, it was found that regardless of the heat treatment modes of rolled fiber–reinforced titanium boride, the maximum value of strength increases by 2 or more times compared to pure non–reinforced titanium and reaches 840 – 910 MPa.



In order to establish the influence of the nature of the matrix phase and crystallization rate on the size and number of fibers during solidification of the melt of quasi-binary eutectic alloy Ti – TiB crystals crystallized in the conditions of crucible-free zone melting upon receipt of which was  $10^{50}\text{C} / \text{s}$ . In essence, the physical experiment of spraying melts of eutectic alloys  $\text{LaB}_6\text{--TiB}_2$  and Ti – TiB realizes the similarity of heat transfer processes from the center of the drop to its surface, which makes it possible to establish the predominant influence of the matrix phase on crystallization processes and especially the formation of naturally reinforced materials. during the 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 the conditions of directional crystallization is in the range from  $2.97\ \mu\text{m}$  to  $72\ \mu\text{m}$ , and titanium monoboride fibers in the structure of powders obtained under mass crystallization had sizes from  $1.27\ \mu\text{m}$  to  $7.95\ \mu\text{m}$ .

**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 LaB<sub>6</sub>-TiB<sub>2</sub> 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.