

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Биба Євген Георгійович

УДК 621.762.21/24+621.762.52/53

**ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КОНСТРУКЦІЙНИХ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ ПІД ЧАС АКТИВОВАНОГО
СПІКАННЯ ПОРОШКІВ ГІДРИДУ ТИТАНУ**

Спеціальність 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії

Науковий керівник: Член-кор. НАН України, доктор технічних наук, професор,
Лобода Петро Іванович,
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», декан інженерно – фізичного факультету

Офіційні опоненти: Доктор технічних наук, професор,
Уварова Ірина Володимирівна,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, завідувач відділу технології тугоплавких сполук та композиційних наноструктурних покриттів

Доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Саввакін Дмитро Георгійович,
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, провідний науковий співробітник

Захист відбудеться « 27 » вересня 2016 року о 14 годині 30 хвилин на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37, корп. №9, ауд. 203.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» за адресою: 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

Автореферат розісланий « 25 » серпня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.12
кандидат технічних наук, доцент



Степанов О.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми.

Титан, маючи високу питому міцність, корозійну стійкість, холодостійкість, парамагнітність, є основним конструкційним матеріалом для авіа- і ракетобудування, енергетики, машинобудування, медицини та інших високотехнологічних галузей.

Основні наукові досягнення, що визначають рівень сучасного виробництва титанових сплавів, узагальнені в роботах провідних науковців: Ф.Х. Фроса, Б.О. Колачева, О.А. Ільїна, О.М. Івасишина, І.Л. Каплана, П.А. Бленкінсопа, І.В. Гориніна, М.Ф. Аношкіна, В.В. Тетюхіна, Б.Є. Патона, В.Н. Гриднева.

Переважає більшість досліджень присвячена структуроутворенню матеріалу з метою забезпечення комплексу фізико-механічних та експлуатаційних властивостей і, як наслідок, конкурентно спроможності продукції. Проте металургія титану взагалі, і порошкова металургія зокрема, ускладнюється в зв'язку з високою реакційною здатністю порошків титану в контакт з газами робочого середовища чи матеріалами тиглів, особливо під час нагрівання до високої температури.

Тому, не випадково, забезпечення заданого рівня міцності та зниження вартості титанових сплавів в роботах І. І. Корнілової, О. М. Шаповалової, В. В. Глазової, Н. А. Ночовної, О. П. Яценка, О. І. Гулякіна, О. В. Овчинникова, Д. Г. Саввакіна досягається за рахунок керування вмістом кисню та інших домішок втілення.

Істотно знизити вартість виробів з титану та його сплавів можливо при вдосконаленні технології отримання готових виробів із порошків. Для практичного застосування порошкові титанові сплави повинні мати фізико-механічні характеристики на рівні традиційних, закристилізованих із розплаву. В ряді випадків більш низькі механічні характеристики спеченого титану обумовлені значною кількістю домішок, присутніх на поверхні частинок порошку, негативний вплив яких вдається знизити за рахунок застосування в якості вихідного порошку гідриду титану, який переважно використовується для отримання металевих сплавів. Під час отримання титанових сплавів спіканням пресовок із суміші порошків гідриду титану та легуючих компонентів або лігатур на компактування переважно впливають неоднорідність їх хімічного складу. Тому, досить повно вивчено вплив сплавоутворення в дисперсних багатофазних системах на процеси зміцнення та ущільнення, гомогенізації і еволюції фазового складу та мікроструктури пресовок із суміші порошків гідриду титану та легуючих компонентів із таких металів, як алюміній, молібден, залізо, ванадій та ін. По мірі зростання дисперсності вихідного порошку гідриду титану збільшується і кількість адсорбованих і хемосорбованих домішок. Проте, системні дослідження щодо впливу розміру частинок, гранулометричного складу вихідного порошку титану чи гідриду титану на ущільнення, видалення домішок, формування структури та властивостей спеченого титану під час пресування та спікання практично відсутні. Недостатньо вивченими є як фізичні, так і хімічні методи активації спікання пресовок із порошку титану чи гідриду титану. Під час спікання в вакуумі, як правило, відбувається насичення матеріалу пресовок домішками залишкових газів. На кількість домішок, що

переходять в матеріал пресовки, в першу чергу впливає час спікання. Зменшити час спікання можна шляхом активації процесів ущільнення та зміцнення порошкових пресовок, очистки поверхні частинок порошку гідриду титану від домішок шляхом накладання механічних коливань, введенням добавок бору чи бориду титану. Бор не розчиняється в титані, проте досить активно зв'язує кисень, що знаходиться на поверхні частинок порошку. Окрім того, згідно з діаграмою стану, введення бору може спричинити появу рідинної фази вже при температурах 1540 °С. Тому наукове завдання щодо дослідження впливу фізичних та хімічних методів активації спікання на формування структури та властивостей пресовок із порошку гідриду титану і його сумішей з порошками бору, дибориду титану та карбіду бору в умовах швидкісного нагрівання та короткочасних витримок є актуальним.

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

Дисертаційна робота виконана в НТУУ «КПІ» на кафедрі ВТМ та ПМ і відповідає основним науковим напрямкам роботи НТУУ «КПІ» і виконувалася в рамках тем відомчого замовлення:

1. «Комплекс механічних властивостей інтерметалідів на основі алюмінію та особливості їх деформації та руйнування на нано- і мікрорівнях» (0109U001776);
2. «Закономірності впливу квазігдростатичного стиснення на структуру та механічні властивості кристалічних металоподобних речовин та квазікристалічних металевих матеріалів» (0115U000405) ;
3. «Розробка технології виготовлення композиційної керамічної, металокерамічної та металополімерокерамічної броні із надміцних, надтвердих армованих керамічних матеріалів» (0115U002328).
4. «Розробка технології отримання виробів із армованих керамічних композитів триботехнічного та інструментального призначення» (0114U001519).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей формування структури та фізико-механічних властивостей порошкових та композиційних титанових сплавів в процесі активованого фізичними (накладання механічних коливань, термоциклювання та швидкісне нагрівання) та хімічними (додаванням бору та боромістких сполук) методами ущільнення порошків гідриду титану під час пресування та спікання.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Дослідити вплив дисперсності порошків гідриду титану на кінетику процесу ущільнення під час пресування та спікання.
2. Встановити закономірності структуроутворення під час пресування та наступного спікання пресовок із порошку TiH_2 в умовах швидкісного нагрівання та короткочасного спікання.
3. Дослідити вплив термоциклічної обробки та накладання механічних коливань в процесі електронно-променевого спікання на формування структури та фізико-механічних властивостей спечених титанових пресовок.
4. Дослідити вплив хімічної активації процесу ущільнення, сплаво- та структуроутворення під час спікання шляхом додавання до порошку гідриду титану порошків бору, дибориду титану та карбіду бору.

5. Виявити взаємозв'язок між хімічним складом, мікроструктурою та властивостями спеченого титану та його сплавів з бором, диборидом титану та карбідом бору.

Об'єкт дослідження – спечений сплав титану марки VT1-0 та високоміцні композити з матрицею із титану.

Предмет дослідження – процеси ущільнення і формування структури, фазового складу, властивостей титану та металокерамічних композитів з матрицею із титану при спіканні сумішей порошків гідрованого титану з бором, боридом титану та карбідом бору.

Методи дослідження. Для дослідження фазових і структурних перетворень використовували сучасні методи рентгеноструктурного аналізу, оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Фізичні властивості вихідних порошків вивчали за допомогою ситового аналізу та лазерної оптичної гранулометрії, рентгеноспектрального та лазерно-дифракційного методів, методу безперервного ідентування. Пресовки після пресування та спікання також піддавали механічним випробуванням на розтяг та стиснення.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Експериментально доведено, що під час одностороннього пресування в умовах багатоступеневого навантаження з нарощуванням тиску на кожній стадії пресовки мають вдвічі вищу густину, порівняно з пресовками, отриманими одноступеневим пресуванням.

2. Вперше встановлено активуючий вплив фазового перетворення $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ титану на ущільнення та зміцнення титанових зразків під час спікання. Доведено, що за умови чотирикратного термоциклювання на 20-30% зменшується пористість та збільшується твердість спеченого зразка, порівняно зі спіканням за один цикл нагрівання-охолодження при одному і тому ж часі ізотермічної витримки.

3. Вперше встановлено, що найбільша швидкість і ступінь ущільнення реалізується під час електронно-променевого спікання, порівняно з радіаційним, за рахунок наявності температурного градієнту (150 °C/см) по висоті пресовки та швидкісного нагрівання (300 град/хв.) до температури ізотермічної витримки 1350 °C, що забезпечує на порядок менший час спікання до пористості $\leq 4\%$.

4. Вперше показано, що накладання механічних коливань на пресовку із порошку гідриду титану під час електронно-променевого спікання вдвічі прискорює процес дегідратації та видалення водню із об'єму пресовки, інтенсифікує процес очищення титану від адсорбованих на поверхні частинок вихідного порошку домішок кисню і активує процеси ущільнення, що дозволяє отримувати спечений до високощільного стану титан з розміром пластин α -титану в 1,5-2 рази меншими, порівняно зі спіканням без накладання механічних коливань.

5. Методами рентгеноструктурного аналізу доведено, що після спікання в полі температурного градієнту без накладання механічних коливань у пресовках формуються напруження розтягування, а у випадку накладання механічних коливань - стискаючі напруження, вплив яких може додаватися до рушійної сили процесу спікання, капілярного тиску і, таким чином, активувати та збільшувати швидкість зміцнення та усадки пресовок в процесі спікання.

6. Встановлено взаємозв'язок між параметрами процесу нагрівання під час спікання, закономірностями ущільнення, формування армованої мікроструктури та підвищенням механічних властивостей сплавів титану з бором. Доведено, що під час швидкісного нагрівання електронним променем (300 град/хв) до температур спікання 0,8-0,85 від температури плавлення евтектики (1540 °С) в системі В-Ті спікання відбувається в присутності рідинної фази, що зникає під час спікання, активуючи ущільнення пресовок із суміші порошоків бору та гідриду титану до високощільного стану, та забезпечує формування голкоподібних боридних включень, які армують матрицю із α -титану.

7. Експериментально доведено, що спікання пресовок із суміші порошоків гідриду титану та карбіду бору при температурах 0,8 від температури плавлення евтектики системи Ті-В-С відбувається за механізмом рідкофазного спікання під час швидкісного електронно-променевого нагрівання, внаслідок екзотермічної реакції взаємодії титану та карбіду бору. Вперше встановлено, що накладання механічних коливань під час рідкофазного спікання забезпечує рівномірне розподілення рідинної фази і формування металокерамічних композитів, які представляють собою матрицю із титану з рівномірно розподіленими по її об'єму твердими включеннями карбіду, бориду титану та карбіду бору та вищими на 10-20% характеристиками міцності та твердості, порівняно з аналогічними, що спікались без накладання механічних коливань.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено фізичні засади отримання спеченого титану з мінімальною кількістю домішок в умовах найбільш швидкісного електронно-променевого нагрівання.

Армування волокнами ТіВ титану марки ВТ1-0 дозволяє підняти міцність композиту до 900-1100 МПа при збереженні пластичності $18 \pm 1\%$, що свідчить про можливість застосування такого сплаву, як нового конструкційного матеріалу (акт про проведення випробувань деталей "Гайка", виготовлених з композиційних титанових сплавів з добавками V_4C , TiV_2 і В, на ДП «АНТОНОВ»).

Розроблені металокерамічні композити, що представляють собою матрицю із титану армовану стрижневими включеннями із бориду титану, рекомендуються до впровадження для виготовлення конструкційних елементів композиційної броні, а саме - основи для закріплення керамічних сегментів із надтвердих матеріалів на основі карбіду бору. Окрім того, армування титану стрижневими включеннями із бориду титану робить їх перспективними щодо застосування в якості ножів для розрізання паперу, гуми, полімерів, тютюну та інших матеріалів.

Особистий внесок здобувача. Всі основні результати були отримані здобувачем особисто або за його безпосередньої участі. Автором дисертаційної роботи разом із керівником обрано науковий напрямок, сформульовано мету та завдання досліджень, проаналізовано, узагальнено та обговорено отримані результати. Автором особисто проаналізовано літературні джерела, розроблено методики проведення експерименту, проведені дослідження по впливу дисперсності порошоків TiH_2 та методів спікання на формування структури та властивостей спеченого титану [1-3]. Здобувачем досліджено вплив фізичних [4] та хімічних

методів активації процесу ущільнення, сплаво- та структуроутворення під час спікання шляхом додавання до порошку гідриду титану порошоків бору, дибориду титану та карбїду бору [5, 6].

Апробація результатів дисертаційної роботи. Основні положення та результати дисертаційної роботи автором доповідалися на 10 конференціях і семінарах: Міжнародна конференція “Матеріали для роботи в екстремальних умовах (Київ, НТУУ”КПІ”, -2008); Международная конференция “HighMatTech 2009” (Киев: 19-23 октября 2009); International Conference “Sintering 2009” (Kiev: September 7-11, 2009); II-ая Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений” (Киев, 18 – 20 мая 2010); Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии (СММТ- Київ, ІМФ НАН України листопад 2011)»; Международная конференция «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее» (22-25 апреля 2014 г., Киев, Украина); 7 Міжнародна конференція студентів та аспірантів «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів» (16-17 квітня 2014 р., Київ); IV Международная конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (20-23 мая 2014 г., Киев); 5-та Міжнародна науково-практична конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування» (2014 р., 01–03 жовтня, м. Херсон); HighMatTech 2015.

Публікації за темою дисертації: опубліковано 17 наукових праць, серед них 6 статей у фахових виданнях, з них 2 у виданнях України, що входять до міжнародних наукометричних баз даних Scopus та РИНЦ, 10 тез доповідей у збірниках наукових конференцій та свідоцтво про реєстрацію авторського права на корисну модель.

Структура і об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації – 141 сторінка, із яких на 128 сторінках друкованого тексту викладено основний зміст, подано 18 таблиць та 64 рисунків, список використаних джерел із 138 найменувань – на 13 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі коротко викладено тему досліджень, актуальність, наукову новизну та практичне значення дисертаційної роботи, вказано на її зв’язок з науковими програмами, планами, темами, наведено мету та основні завдання дослідження.

У першому розділі розкривається стан проблеми отримання методами порошкової металургії титану та його сплавів.

Зазначається, що основними методами отримання виробів із титанових сплавів є спікання порошоків попередньо виплавлених сплавів та синтез сплавів із використанням сумішей порошоків титану з додаванням легуючих добавок у вигляді порошоків чистих металів або лігатур. Показано, що перший метод, як правило, дозволяє досягти кращих механічних властивостей сплавів та виробів, проте другий є значно економічним.

Сформульовані вимоги до фазових складових металокерамічних композитів з матрицею із титану та його сплавів. Показано, що взаємодія між титаном та бором, диборидом титану чи карбідом бору описується діаграмами стану з компонентами, що не розчиняються або обмежено розчиняються в твердому стані, тобто виконується одна із головних умов щодо кінетичної та термодинамічної сумісності фазових складових композиційного матеріалу. Показано, що КТР та кристалографічні характеристики титану та бориду титану близькі, що задовольняє умові щодо термомеханічної сумісності фазових складових металокерамічних композитів з металевою матрицею із титану та зміцнюючими включеннями із бориду титану. Окрім того, взаємодія між титаном та боромісткими сполуками проходить по екзотермічній реакції, що дозволяє локально досягти температур плавлення евтектики 1540 °С, тобто значно вищих, ніж температура спікання пресовок із порошків гідриду титану та легуючих добавок. Тому, робиться висновок про доцільність вивчення добавок бору, бориду титану та карбіду бору, як активаторів процесу спікання за рахунок протікання екзотермічних реакцій. Оскільки очищення порошків гідриду титану від ряду домішок залежить від кількості в них водню і режимів його видалення, то ставиться завдання щодо активації спікання пресовок із порошків гідриду титану шляхом інтенсифікації процесу видалення водню під час накладання механічних коливань.

Окрім того, показано, що під час спікання пресовок вище температури фазового переходу (альфа в бета титан), який супроводжується об'ємними змінами, у випадку сформованого підпеченого каркасу можуть створюватися додаткові, щодо сил капілярного тиску, напруження. Тому, робиться висновок про доцільність вивчення фізичного методу активації процесу спікання пресовок із порошку титану шляхом термоциклювання. Оскільки механічні властивості композиційних матеріалів залежать від однорідності розподілу зміцнюючої фази, то, виходячи з огляду літератури щодо впливу процесів ущільнення на сплаво- та структуроутворення під час спікання пресовок із суміші порошків матричної і зміцнюючої фази, ставиться завдання щодо доцільності вивчення впливу механічних коливань на формування мікроструктури композиційних матеріалів з матрицею із титану.

У другому розділі наведено дані про використані матеріали та методики досліджень.

У якості основи вихідних сумішей використовували порошок гідрованого титану промислового виробництва з вмістом водню не менше 3,6 %, що забезпечувало його однофазний стан. У більшості експериментів вихідний розмір часток гідриду не перевищував 50 мкм. Для отримання композиційного матеріалу використовувалися порошки аморфного бору чистотою вище 98,9% та дисперсністю 0,2 мкм, диборид титану чистотою 98%, дисперсністю 10-15 мкм та карбід бору дисперсністю 1-3 мкм.

Гранулометричні характеристики порошку визначали за допомогою плівкового сканера з високою розподільною здатністю, компанії Innovative Sintering Technologies Ltd.

Порошок гідриду титану компактували при кімнатній температурі під тиском 100-600 МПа в умовах одностороннього одноступеневого і багатоступеневого навантаження з нарощуванням тиску на кожній стадії. Суть багатоступеневого навантаження полягала в тому, що після зняття зусилля пресування його дія повторювалась без випресовування пресовки із прес-форми.

Порошкові пресовки спікали шляхом індукційного, радіаційного і електронно-променевого нагрівання у вакуумі при температурі 700-1350 °С.

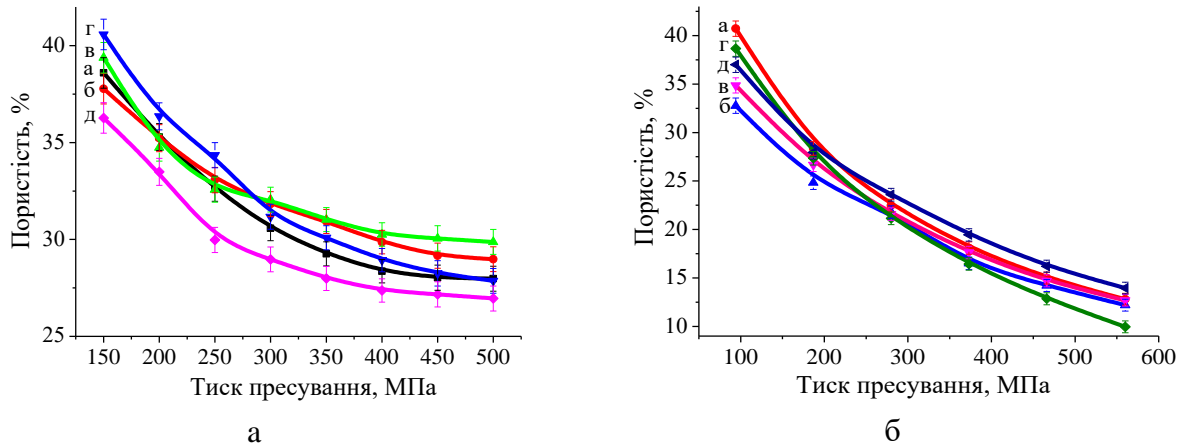
Густину пресовок визначали методом гідростатичного зважування. Мікроструктуру пресовок, морфологію і розмір зерен, пористість і розмір пор контролювали металографічним способом за допомогою оптичної (NEOPHOT-21) і растрової електронної мікроскопії (РЕМ 106И). Особливості процесів ущільнення пресовок та фазових перетворень під час нагрівання досліджували методами рентгеноструктурного аналізу. Механічні властивості матеріалів визначалися методом індентування на мікротвердомірі ПМТ-3, за умови неперервного вдавлювання на мікротестері «Мікрон-гамма» та за допомогою апаратно-програмного комплексу (на базі персонального комп'ютера), створеного в інституті проблем матеріалознавства НАН України. Твердість за Бринеллем та міцність на розтяг матеріалів визначалися за стандартними методиками.

Третій розділ присвячений дослідженням впливу дисперсності на кінетику процесу ущільнення порошків гідриду титану під час пресування та спікання.

Порошки гідриду титану дисперсністю 130- < 50 мкм отримували шляхом розмелювання губки, попередньо насиченої воднем, у планетарному млині. Методом енергодисперсійного рентгено-флуорисцентного аналізу показано, що фракція з розміром частинок менше 50 мкм виявилася найменш забрудненою такими домішками, як Fe та Si, що може бути обумовлено менш інтенсивною механічною взаємодією розмельних тіл з високодисперсною фракцією порошку.

Проведені дослідження по ущільненню порошків гідриду титану в сталевих прес-формах в умовах одностороннього пресування з однократним прикладанням зусилля пресування показали (рис. 1а) суттєвий вплив гранулометричного складу. Причому, з підвищенням дисперсності порошку ступінь ущільнення дещо зменшується, що задовільно пояснюється збільшенням сили тертя між частинками порошку та зовнішнього тертя між поверхнею пресовки та матрицею прес-форми. Підвищення полідисперсності суміші порошків призводить до більш щільної їх укладки під час пресування і отримання максимально щільних пресовок при однакових значеннях тиску пресування. Допресовка пресовок TiH_2 повторним прикладанням зусилля пресування призводила до зменшення пористості майже вдвічі, порівняно з одностадійним пресуванням. Саме тому, подальші дослідження були проведені по пресуванню в умовах багатоступеневого циклічного навантаження.

Встановлено, що під час багатоступеневого циклічного пресування, найвищі щільності пресовок були досягнуті вже при тиску пресування 560 МПа. Причому, найбільша ступінь ущільнення (пористість 9,9 %) досягається застосуванням фракції з розміром частинок < 50 мкм при 560 МПа (рис.1 б).



а–130 мкм; б–80 мкм; в–55 мкм; г –<50 мкм; д –70% 130 мкм + 30%<50 мкм

Рисунок 1. Вплив гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення під час одноступеневого пресування (а) та в умовах багатоступеневого навантаження (б)

Оскільки спосіб нагрівання може впливати на час нагрівання до температури спікання та розподіл температури по об'єму пресовки, а відтак, і на швидкість та механізм видалення газових домішок, розмір зерна, пористість, механічні властивості спеченого титану, то подальші дослідження були спрямовані на вивчення впливу способу нагрівання на формування структури та фізико-механічних властивостей пресовок, спечених із порошку TiH_2 . Мікроструктурними дослідженнями встановлено (рис. 2), що розмір та витягнутість пластин α -фази у спечених пресовках титану переважно залежить від способу нагрівання, визначаючись швидкістю нагрівання та охолодження. При спіканні радіаційним методом (повільний нагрів та охолодження) формується рівновісна структура α -фази по всьому об'єму пресовки. Під час індукційного та електронно-променевого спікання по висоті пресовки встановлюється температурний градієнт ($150\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$). За рахунок швидкого охолодження після електронно-променевого нагрівання формуються дисперсні пластини α -фази. Після індукційного нагрівання пластини α -фази переважно ростуть в напрямку температурного градієнту, формуючи анізотропну структуру. При цьому спостерігається найбільший рівень текстурованості та найбільший розмір пластин α -фази (600–800 мкм), що свідчить про наявність рідинної фази при температурах спікання.

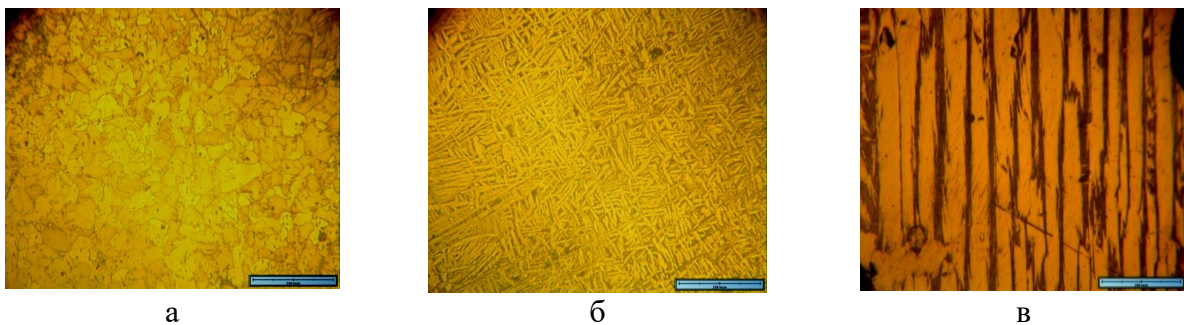


Рисунок 2. Мікроструктура пресовок із порошку гідриду титану, спеченого протягом: 30 хв в умовах радіаційного (а), 5 хв електронно-променевого (б) та 10 хв індукційного (в) нагрівання

Оскільки тепло виділяється безпосередньо в пресовці, то електронний промінь дозволяє реалізувати на порядок вищі швидкості нагрівання пресовки до температури спікання.

Пресовки, отримані електронно-променевим спіканням, виявилися найменш забрудненими киснем та вуглецем (табл.1). Під час електронно-променевого нагрівання формується великий (до 150° С) температурний градієнт по об'єму пресовки. В процесі спікання нагрітою в робочому просторі є тільки пресовка. Між поверхнею пресовки та стінками робочої камери встановлюється температурний градієнт, протилежний по напрямку від аналогічного в умовах радіаційного нагрівання, що може сприяти видаленню адсорбованих домішок із пресовки. Це може позитивно впливати на очищення пресовок від домішок, що мають велику пружність пари при температурах спікання.

Саме тому, в подальшому досліджували закономірності видалення домішок та ущільнення під час спікання пресовок із порошку гідриду титану в умовах електронно-променевого нагрівання. Дослідження впливу температури та фракційного

Таблиця 1. Вміст домішок в спечених титанових пресовках

Вид нагрівання пресовки із порошку TiH_2	Масова доля, %	
	кисню	вуглецю
Індукційне в атмосфері гелію	1,32	0,17
Радіаційне у вакуумі	1,00	0,11
Електронно-променеве у вакуумі	0,41	0,07

складу вихідного порошку TiH_2 на мікроструктуру спеченого Ti показали, що зі збільшенням дисперсності вихідних порошків при температурі спікання 1300 °С, швидкість спікання, а відтак, і кінцева щільність найбільші.

При цьому структура являє собою витягнуті пластини α -фази, причому у пресовок, сформованих із порошків найдрібнішої фракції, пластини найбільші, що може бути обумовлено інтенсифікацією дифузійних процесів, тобто активним ростом β -зерна під час спікання та активним ростом α -пластин під час охолодження. Відповідно, пористість зменшується до 4% у пресовок, сформованих з фракції порошку $TiH_2 < 50$ мкм.

У четвертому розділі з метою досягнення найвищої щільності та фізико-механічних характеристик спечених пресовок досліджено вплив фізичних методів активації на процес ущільнення порошків гідриду титану під час електронно-променевого спікання.

Для виявлення впливу напружень, що виникають під час фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення, на активацію процесів ущільнення та зміцнення було вивчено спікання пресовок із порошку гідриду титану в умовах термоцилювання, у відповідності з режимом нагрівання-охолодження представленим на рисунку 3.

Попередньо спресовані пресовки гідриду титану з середнім розміром частинок 7 мкм піддавалися циклічному нагріванню-охолодженню в електронно-променевій установці “ЭЛА-6” в діапазоні температури $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфного перетворення (882 °С).

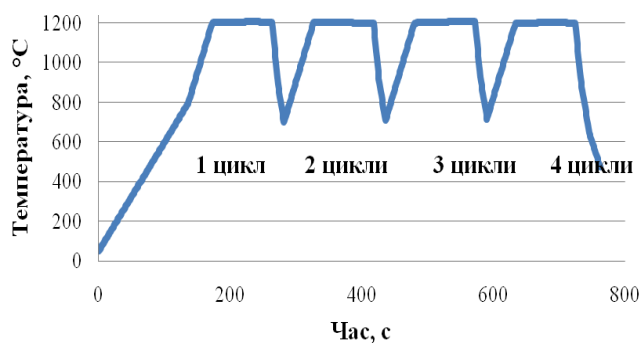
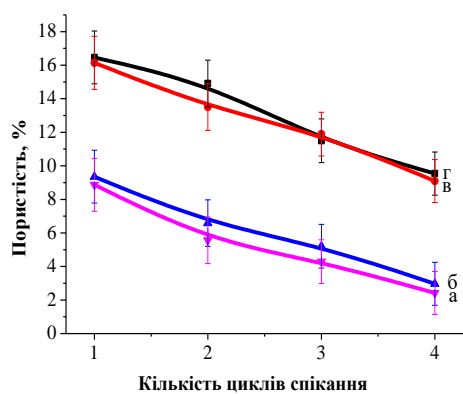


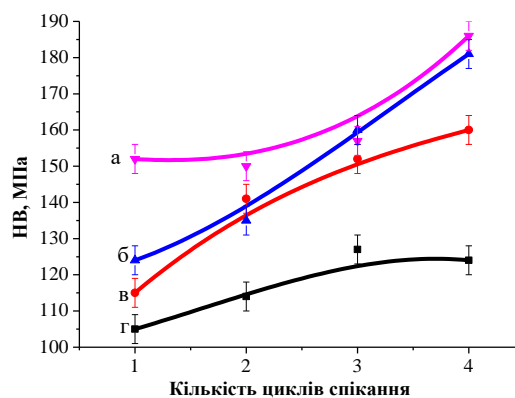
Рисунок 3. Температурно-часовий режим нагрівання-охолодження пресовок із порошків гідриду титану під час спікання в умовах термоциклювання при температурі 1200 °C та тривалості витримки 90 с

(рис. 4 б) спеченого зразка, порівняно із спіканням за один цикл нагрівання-охолодження при одному і тому ж часі ізотермічної витримки.

Мікроструктура спечених пресовок змінюється в залежності від умов спікання (температури, часу, кількості циклів). Перш за все, змінюється на глобулярну або пластинчасту морфологію α -фази. При температурі спікання 1350°C і часі витримки 180 с характер структур переважно пластинчастий з достатньо тонкими і витягнутими пластинами α -фази і з незначним вмістом глобулярної складової, що підвищує міцність і твердість матеріалу. Проте, при збільшенні товщини і повздовжнього розміру пластин більше 40 мкм, спостерігається зниження межі міцності.



а



б

а– ТЦО при 1350 °C та витримці 180 с; б– ТЦО при 1350 °C та витримці 900 с; в – ТЦО при 1200 °C та витримці 1800 с; г – ТЦО при 1200 °C та витримці 90 с

Рисунок 4 Вплив термоциклювання, температури та часу електронно-променевого спікання на (а) пористість та (б) твердість пресовок титану

Підвищення температури спікання за умови термоциклювання збільшує швидкість ущільнення та зменшує пористість в два рази, причому ступінь ущільнення збільшується прямо пропорційно кількості циклів. Цей результат свідчить про переважний вплив фазового перетворення та температурного градієнту на процес спікання, що, ймовірно, пов'язано з формуванням додаткових, до сил капілярного тиску, напружень, на міжчастинних перешийках, які виникають в

матеріалі частинок порошку в результаті фазового перетворення, на величину рушійної сили процесу спікання.

На швидкість та повноту протікання хімічної реакції відновлення оксидів впливає концентрація водню як в кристалічній ґратці частинок порошку, так і в газовій фазі над їх поверхнею. Концентрація водню в газовій фазі визначається швидкістю розкладання гідриду титану. Тому, в подальшому, вивчали впливу інтенсифікації процесу виділення водню, шляхом накладання механічних коливань, на ущільнення, чистоту, формування структури та механічні властивості пресовок під час електронно-променевого спікання.

Спочатку досліджувався вплив механічних коливань на швидкість газовиділення водню (рис. 5). Дегідрування проходило за наступним режимом:

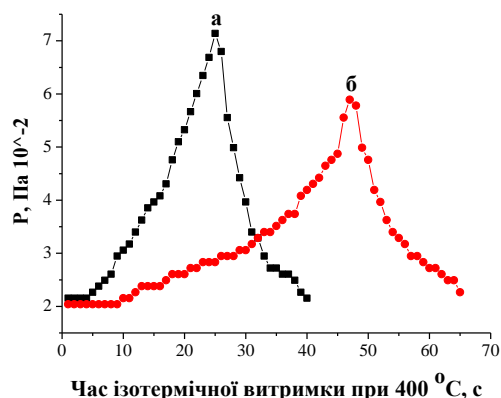


Рисунок 5. Кінетика процесу виділення водню при дегідруванні TiH_2 з накладанням (а) та без накладання механічних коливань (б).

нагрівання зі швидкістю 15 град/с до температури 400 °C, витримка, при якій проходить видалення основної кількості водню, нагрів зі швидкістю 5,5 град/с до температури 700 °C з короткотривалою витримкою, для видалення залишкової кількості водню. Час витримки при дегідруванні контролювався по ступеню розрідження в камері “ЭЛА-6”. Механічні коливання накладалися впродовж усього процесу дегідрування. Встановлено, що при накладанні механічних коливань швидкість виділення водню зростає більш ніж удвічі (рис. 5). Тобто при температурі 400 °C часу на видалення водню із пресовки, на яку накладаються механічні коливання, необхідно вдвічі менше.

Такий результат спостерігається, оскільки при накладанні механічних коливань в процесі спікання відбувається руйнування оксидного шару на поверхні частинок порошку, відбувається локальний перегрів в місцях контактів частинок та створюються додаткові напруження в їх поверхневих шарах, тим самим інтенсифікується процес видалення атомів водню з кристалічної ґратки. Пресовки, отримані спіканням без накладання механічних коливань, мали пористість вищу ($P=5,5$ %), в порівнянні з пресовками, отриманими з накладанням механічних коливань ($P=3,2$ %).

Структура спечених пресовок являє собою витягнуті пластини α -фази, причому при спіканні з накладанням механічних коливань пластини мають розмір (25-35 мкм) в 1,5-2 рази менший, ніж розмір пластин (45-55 мкм) під час спікання без накладання механічних коливань. Це може бути обумовлено утворенням більшої дефектності структури за рахунок більш швидкого виділення водню із гідриду титану, що і призводить до утворення більшої кількості зародків α -фази. Накладання механічних коливань підвищує дефектність структури поверхневих шарів частинок порошку та збільшує механічні напруження, які виникають внаслідок фазового перетворення $\alpha \rightarrow \beta$, що відбувається із зміною об'єму, що може сприяти подрібненню структури β -зерен зі зменшенням їх розмірів, а відповідно в таких

зернах утворюється більша кількість менших α -пластин, що в певній мірі може спричиняти підвищення мікротвердості (для зразків, спечених з накладанням механічних коливань, $HV= 2,2$ ГПа, без накладання - $HV= 1,53$ ГПа). Підвищення твердості можливе також за рахунок механічних напружень, що виникають у спечених пресовках.

Рентгеноструктурними дослідженнями встановлено, що при накладанні механічних коливань, у спечених титанових пресовках формуються стискаючі залишкові напруження ($-0,586$ ГПа), а при звичайному електронно-променевому спіканні - напруження розтягу ($0,894$ ГПа).

В результаті механічних випробувань на стискання спечених пресовок встановлено, що додаткове накладання механічних коливань в процесі спікання підвищує межу міцності на стискання спечених титанових пресовок більше, ніж в два рази, в порівнянні з литим титаном марки VT1-0 (табл. 2).

Результати хімічного аналізу методом мас спектроскопії показали, що домішки кисню та вуглецю в даному випадку не можуть вплинути на властивості спечених пресовок. Їх вміст однаковий і становив $0,392 \pm 0,001$ мас.% кисню, $0,07 \pm 0,002$ мас.% вуглецю.

Таблиця 2. Межа міцності при стисканні

Умови термообробки	Матеріал	σ_b^c , МПа
З накладанням механічних коливань	Ti	1000
Без накладання механічних коливань		750
Литий титан	VT1-0	500

до підвищення міцності спеченого матеріалу.

Підвищення міцності спеченого титану свідчить про активацію процесу утворення міжчастинних контактів та ущільнення порошкової пресовки під час спікання. Окрім того, електронно-променеве спікання сприяє утворенню більш дрібно пластинчастої структури (25-45 мкм), що також може призводити

У п'ятому розділі досліджували процеси активації ущільнення хімічними методами та формування армованих титан-матричних композитів шляхом додавання до вихідних порошків гідриду титану, порошків бору, дибориду титану та карбіду бору.

Враховуючи те, що при температурах вищих за 1000 °С відбувається реакційна взаємодія титану з бором, що протікає в режимі самогоріння з виділення великої кількості тепла, досліджували концентраційну залежність ущільнення та формування мікроструктури пресовок із суміші порошків бору та гідриду титану, а зменшення кількості тепла, що виділяється в пресовці, досягалось додаванням порошків карбіду бору та дибориду титану, які містять меншу кількість бору.

В якості вихідного матеріалу застосовували порошок гідриду титану з середнім розміром 7 мкм і порошок аморфного бору з середнім розміром $0,2$ мкм. Для отримання титан-матричного композиту Ti-TiB доевтектичного, евтектичного і заевтектичного складу готували суміші порошків TiH_2 з додаванням $1,9$, $3,1$, та $3,8$ об.% В. Термообробка пресовок включала дві послідовні стадії: дегідрування і спікання. Спікання дегідрованих пресовок проходило при температурі 1300 °С в одному випадку в електронно-променевій установці "ЭЛА-6" з часом витримки 5 хвилин, а у другому випадку - у вакуумній печі СНВЛ 1.3.1/16М1 з часом 1 година.

Встановлено, що під час швидкісного нагрівання електронним променем (300 град/хв) до температур спікання 0,9 від температури плавлення евтектики в системі В-Ті (1540 °С), спікання таких сумішей спочатку відбувається в присутності рідинної фази, що зникає під час утворення продуктів спікання. При цьому активується ущільнення пресовок до високощільного стану ($\Pi=1,5-3,5\%$) і формуються голкоподібні боридні включення, що армують матрицю із α -титану (рис.6).

Вдвічі більша залишкова пористість пресовок (5-7%), спечених в умовах радіаційного нагрівання, обумовлена утворенням монобориду і дибориду титану, що фіксуються мікроскопічним та рентгенофазовим аналізом, в результаті дифузійної взаємодії в твердій фазі при температурі 1350 °С. Тому, не дивлячись на те, що розміри боридних включень в обох випадках збільшуються по мірі збільшення концентрації бору у вихідній суміші, витягнутість включень боридної фази під час радіаційного спікання значно менша (рис. 7).

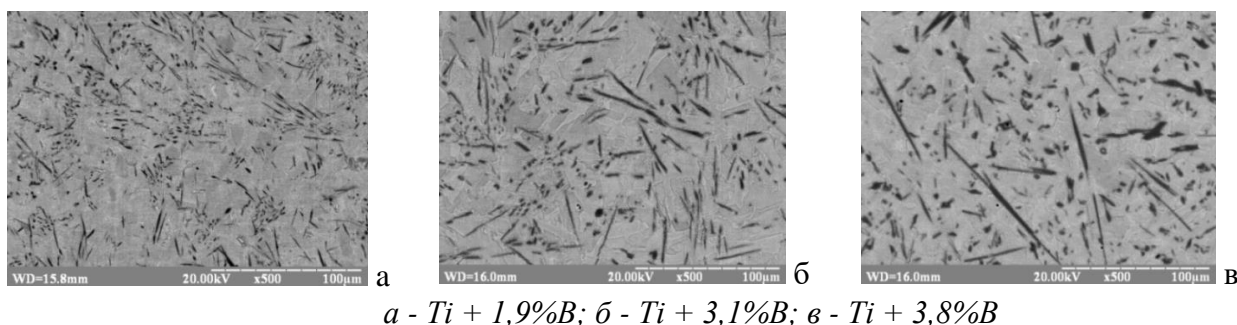


Рисунок 6. Мікроструктури пресовок з суміші TiH_2+B після електронно-променевого спікання

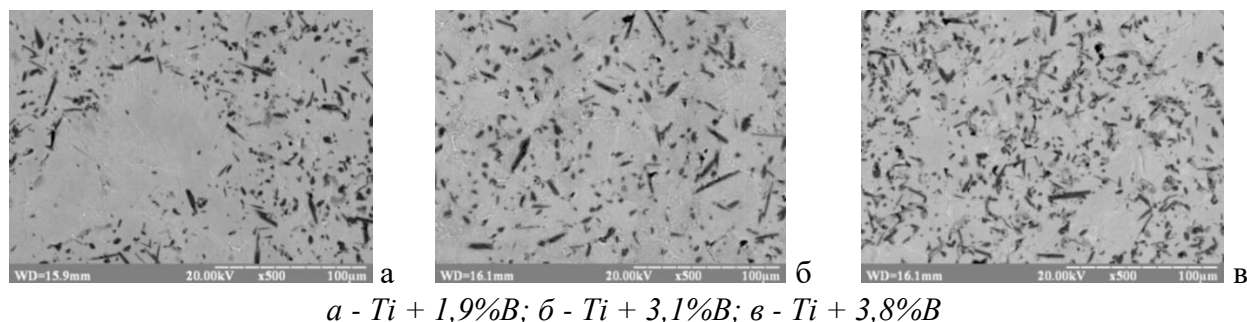


Рисунок 7. Мікроструктури пресовок з суміші TiH_2+B після радіаційного спікання

При спіканні в умовах швидкісного електронно-променевого нагрівання за рахунок проходження екзотермічної реакції і локального плавлення відбувається утворення голкоподібних боридних включень.

Скорочення часу спікання в даних умовах призводить до збереження їх витягнутої форми і самоармування титанової матриці, тоді як під час радіаційного спікання, за рахунок збільшення часу спікання, більш повно проходять дифузійні процеси і бор встигає більш рівномірно розподілитися і продифундувати в титанову матрицю, формуючи більш рівновісні, в 2-3 рази менші за довжиною, включення боридної фази, рівномірно розподілені по всьому об'єму.

Досить близькі значення твердості в обох випадках спікання при вищій міцності пресовок, спечених в умовах електронно-променевого спікання (табл. 3), свідчать про позитивний вплив армування стрижневими боридними включеннями на механічні властивості титан-матричних композитів.

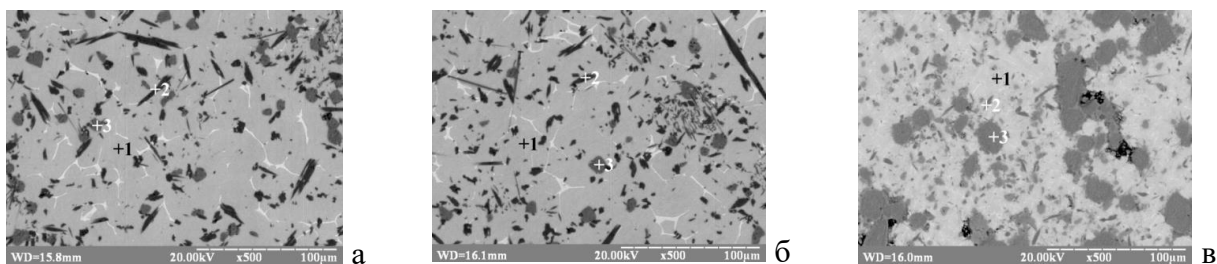
Таблиця 3. Вплив способу нагрівання на межу міцності при стисненні та твердість пресовок із суміші порошоків гідриду титану та бору.

Вміст В, об. %	Електронно-променеве спікання			Радіаційне спікання		
	$\sigma_{\text{шц}}^c$, МПа	σ_{σ}^c , МПа	НВ, МПа	$\sigma_{\text{шц}}^c$, МПа	σ_{σ}^c , МПа	НВ, МПа
1,9	798	1128	223	723	1051	235
3,1	617	1323	241	640	1208	269
3,8	652	1372	249	650	1169	282

При електронно-променевому спіканні пресовок з додаванням дибориду титану, включення бориду титану мають витягнутість форми в десятки разів меншу, ніж у випадку з аморфним бором. Оскільки співвідношення між довгою і короткою медіаною витягнутих боридних включень не перевищує 1,3 відн. од., то можна стверджувати, що під час спікання з добавками порошку дибориду формується близька до рівноважної форма включень боридної фази в титановій матриці, що обумовлено меншою, в порівнянні з двома іншими системами (титан-бор та титан-карбід бору), кількістю тепла, що виділяється під час реакційної взаємодії. Тобто не відбувається утворення рідинної фази, що активує як ущільнення, так і ріст боридних включень в переважно одному напрямку. Саме через меншу кількість тепла, що виділяється в пресовці, спостерігаються і вищі значення межі міцності на стиснення та межі пропорційності спечених пресовок з додаванням дибориду (1600-1800 МПа), в порівнянні з зразками, отриманими при спіканні гідриду титану з бором, що обумовлено формуванням структурного стану з більш рівномірним розподілом і меншими розмірами фазових складових композиційного матеріалу.

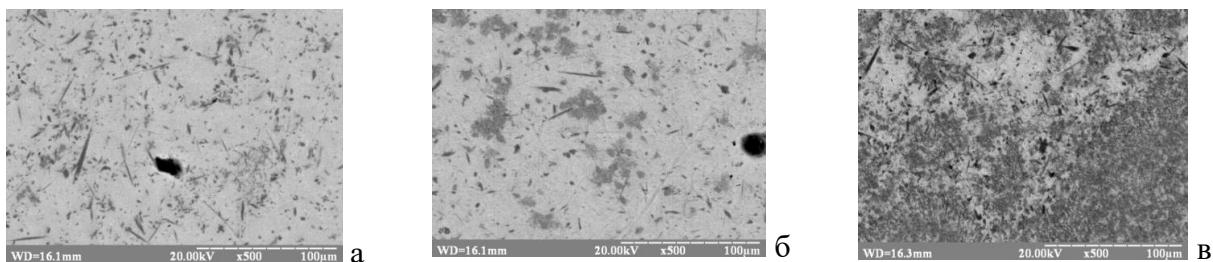
Активацію процесу ущільнення порошоків гідриду титану добавками карбіду бору вивчали, змішавши вихідні порошки гідриду титану з середнім розміром 7 мкм і порошок карбіду бору з середнім розміром 2 мкм, в кількості 2,8, 5,6 та 10,9 об% V_4C . По характеру мікроструктур встановлено, що спікання при температурах 0,8 від температури плавлення евтектики системи Ti-B-C пресовок із суміші порошоків гідриду титану та карбіду бору відбувається за механізмом рідкофазного спікання як під час швидкісного електронно-променевого нагрівання, так і повільного радіаційного, внаслідок екзотермічної реакції взаємодії титану та карбіду бору. Пористість пресовок з добавками карбіду бору після спікання в 2-3 рази більша, в порівнянні з пресовками з добавками бору і бориду титану, що обумовлено знаходженням карбіду бору в об'ємі пресовки у вигляді конгломератів із коагульованих частинок, кількість яких зростає по мірі збільшення концентрації добавки і, відповідно, погіршує ущільнення під час спікання.

За даними металографічних та дифрактометричних досліджень, пресовки із суміші порошоків TiH_2 та V_4C після електронно-променевого та радіаційного спікання (рис. 8, 9) являють собою титанову матрицю з включеннями TiB, TiC та V_4C , інших фаз не виявлено. Ступінь коагуляції частинок V_4C зростає по мірі збільшення їх кількості у вихідній суміші та збільшення часу спікання.



a - Ti + 2,8%B₄C; б - Ti + 5,6%B₄C; в - Ti + 10,9%B₄C

Рисунок 8. Мікроструктури пресовок з суміші TiH₂+B₄C після радіаційного спікання

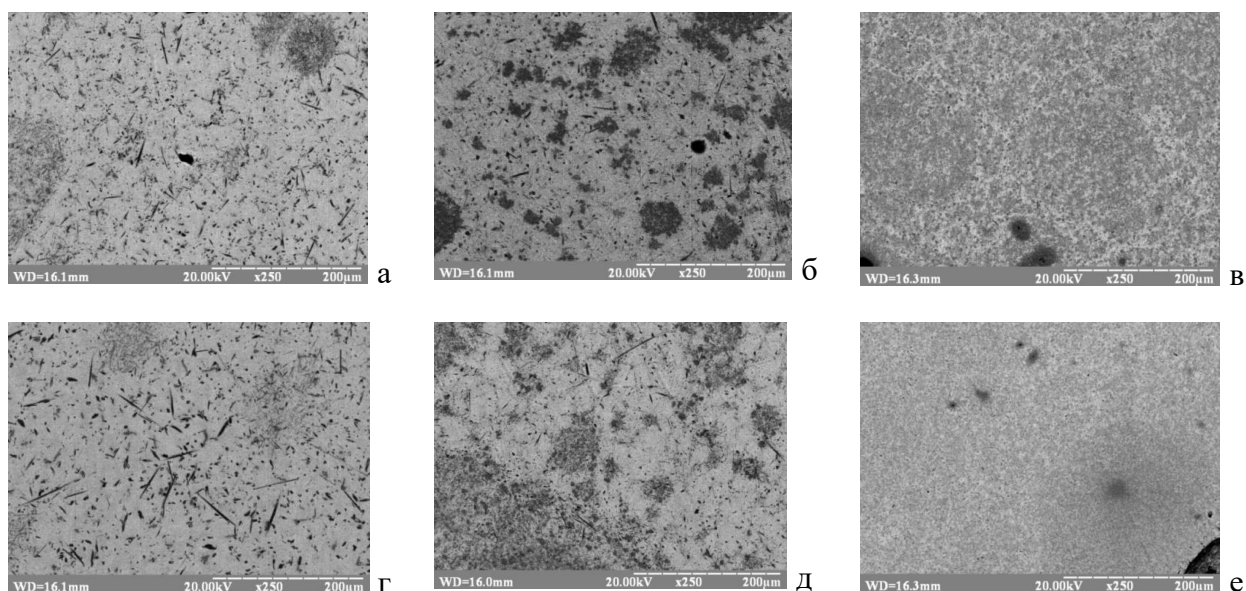


a - Ti + 2,8%B₄C; б - Ti + 5,6%B₄C; в - Ti + 10,9%B₄C

Рисунок 9. Мікроструктури пресовок з суміші TiH₂+B₄C після електронно-променевого спікання

Зі збільшенням кількості карбіду бору у вихідній суміші (2,8, 5,6 об.%), збільшується кількість армуючої боридної фази (рис.9), розміри включень карбіду і бориду титану майже однакові. Проте, при збільшенні B₄C у вихідній суміші, спостерігаються залишки непрореагованого карбіду бору. І, при вмісті 10,9 об.% B₄C, їх частка становить ~ 50%.

При вмісті 2,8 і 5,6 % B₄C зразки, спечені радіаційним методом, мають вищу твердість (на 340-352 МПа), ніж при електронно-променевому, що відповідає більш повному проходженню реакції взаємодії між компонентами, що пов'язано з довшим часом витримки при спіканні. Проте, при вмісті 10,9 % B₄C у вихідній суміші, навпаки, твердість підвищується у зразків, спечених електронним променем (428 МПа), за рахунок меншої пористості, а також більшої кількості непрореагованого карбіду бору, який має найвищу твердість, в порівнянні з боридом і карбідом титану. З метою прискорення сплавоутворення під час спікання та формування більш однорідної мікроструктури композиційного матеріалу, вивчався вплив механічних коливань на ущільнення, формування мікроструктури та фазового складу пресовок із порошків гідриду титану з добавками карбіду бору (рис. 10). Металографічними дослідженнями доведено, що накладання механічних коливань призводить до більш рівномірного розподілу рідинної фази під час спікання в умовах, навіть швидкісного електронно-променевого нагрівання та найбільшого вмісту порошків карбід-борної складової в пресовці із гідриду титану (рис. 10 e), в результаті пористість зменшується до 9%. Відповідно, значення твердості (рис. 11) і межі міцності (табл. 4) отриманих ТМК значно вищі.



а - Ti + 2,8 об% В₄С без мех. коливань; б - Ti + 5,6 об% В₄С без мех. коливань; в - Ti + 10,9 об% В₄С без мех. коливань; г - Ti + 2,8 об% В₄С + мех. коливання; д - Ti + 5,6 об% В₄С + мех. коливання; е - Ti + 10,9 об% В₄С + мех. коливання

Рисунок 10. Мікроструктури пресовок з додаванням карбиду бору, спечених електронним променем

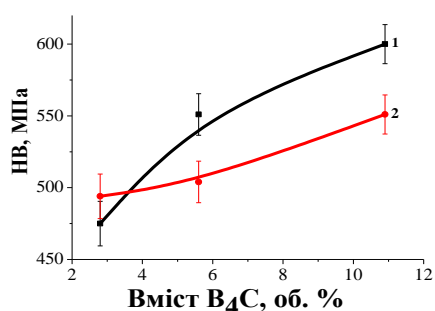


Рисунок 11. Вплив кількості карбиду бору на твердість по Бринеллю пресовок із порошку гідриду титану спечених в умовах електронно-променевого нагрівання з (1) та без (2) накладання механічних коливань

Таблиця 4 – Вплив умов нагрівання при електронно-променевому спіканні на межу міцності при стисненні пресовок із суміші порошків гідриду титану та карбиду бору

Вміст В ₄ С, об %	З накладанням механічних коливань	Без накладання механічних коливань
	σ_e^c , МПа	σ_e^c , МПа
2,8	1630	1700
5,6	1920	1740
10,9	2100	1920

Таким чином встановлено, що активація процесу спікання шляхом накладання механічних коливань під час рідкофазного спікання пресовок із суміші порошків гідриду титану та карбиду бору, гальмує процеси коагуляції частинок тугоплавких сполук і забезпечує рівномірне розподілення рідинної фази та формування металокерамічних композитів, що представляють собою матрицю із титану з рівномірно розподіленими по її об'єму твердими включеннями карбиду, бориду титану та карбиду бору та вищими на 10-20% характеристиками міцності та твердості, в порівнянні з аналогічними, що спікались без накладання механічних коливань.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено вплив фізичних, а саме подрібнення розміру частинок порошку, накладання механічних коливань, швидкісне нагрівання, та хімічних методів активації процесу ущільнення пресовок із суміші порошків гідриду титану та бору,

дибориду титану та карбїду бору під час спікання в умовах електронно-променевого та радіаційного нагрівання і короточасних 5-30 хв. витримок. Доведено, що як фізичні, так і хімічні методи активації забезпечують ущільнення порошків гїдриду титану до високощільного стану та формування дрібнозернистої мікроструктури титанових сплавів, які за міцністю та твердістю не поступаються як спеченим, згідно з відомими технологіями протягом 7 і більше годин, так і отриманими методом литва.

2. Встановлено вплив дисперсності порошків гїдриду титану на закономірності їх ущільнення під час пресування. Експериментально доказано, що пресування порошків гїдриду титану в умовах багатоступеневого циклічного навантаження-розвантаження активує процес ущільнення за механізмом структурної деформації і, вже на стадії пресування із порошків з середнім розміром частинок 7 мкм, дає змогу отримати пресовки з пористістю 10% вже при технічно і технологічно прийнятних тисках пресування 560 МПа.

3. Досліджено вплив електронно-променевого, індукційного, радіаційного способів та швидкості нагрівання пресовок із гїдриду титану на ущільнення в процесі спікання. Показано, що найбільша швидкість і ступінь ущільнення пресовок із порошку гїдриду титану з вихідною пористістю 10 % та розміром частинок <50 мкм до малопористого стану ($\Pi=3,4\%$), реалізується під час електронно-променевого спікання, в порівнянні з радіаційним за рахунок наявності температурного градієнту (150 °C/см) по висоті пресовки та найбільш швидкого нагрівання до температури ізотермічної витримки 1300 °C.

4. Встановлені закономірності активованого спікання пресовок із порошків гїдриду титану в умовах термоциклювання при температурах фазового перетворення $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. Доказано, що за умови чотирикратного термоциклювання на 20-30% зменшується пористість та збільшується твердість спеченого зразка, порівняно із спіканням за один цикл нагрівання-охолодження при одному і тому ж часі ізотермічної витримки.

5. Показано, що з підвищенням часу ізотермічної витримки та збільшенні кількості циклів спікання, пластини α -фази стають більш витягнуті і їх розмір збільшується в 2-3 рази, в порівнянні з одностадійним спіканням, що може бути пов'язано зі зменшенням дефектності структури та утворенням меншої кількості зародків.

6. Накладання механічних коливань на пресовку із порошку гїдриду титану під час спікання вдвічі інтенсифікує процес дегідратації та видалення водню із об'єму пресовки та сприяє активації процесів ущільнення, а також дозволяє сформувати стискаючі напруження в пресовці.

7. Додавання до порошку гїдриду титану порошків бору в кількості 1,9, 3,1, та 3,8 об.% дозволяє реалізувати хімічну активацію шляхом протікань екзотермічних реакцій і утворення рідинної фази із продуктів взаємодії, що представляють собою евтектичні сплави відповідних квазібінарних систем і активують ущільнення за механізмами спікання в присутності рідинної фази.

8. Показано, що при електронно-променевому спіканні порошкової суміші $TiH_2+1-2 \text{ мас.}\% TiB_2$ (В) при температурі 1350 °C час ізотермічної витримки 5 хв. є

достатнім для ущільнення пресовок до високощільного стану ($P=5\%$) та проходження процесу формування металокерамічного композиту з характеристиками міцності 1600-1800 МПа, що відповідає рівню високоміцних промислових $\alpha+\beta$ -Ті сплавів.

9. Встановлено вплив концентрації добавки тугоплавкої сполуки B_4C на закономірності ущільнення та формування мікроструктури титанових композитів. Доведено, що у сумішах з максимальним вмістом тугоплавкої добавки реалізуються процеси коагуляції частинок тугоплавкої сполуки, що негативно впливає на ущільнення пресовок.

10. Встановлено, що фізичні методи активування, а саме накладання механічних коливань як на стадії дегідратації, так і спікання пресовок, збільшення дисперсності частинок порошку гідриду титану (менше або дорівнює 7 мкм), дозволяють отримувати титан та композити на його основі з щільністю, близькою до теоретичного значення та в 1,5-2 рази меншими пластинами α титану.

11. Хімічні методи активування, а саме введення в порошок гідриду титану порошоків бору та карбиду бору, забезпечуються за рахунок спікання за рідиннофазним механізмом протягом 5-10 хв. Показано, що морфологія виділень зміцнюючої фази може змінюватись при спіканні сумішей порошоків в залежності від вмісту добавки, що відповідає евтектичному або доевтектичному сплаву діаграми стану титан-бор чи титан-бор-вуглець. У заевтектичних сплавах формуються рівновісні дисперсні (1-4 мкм) боридні та карбідні включення, тобто формується мікроструктура дисперснозміцненого матеріалу, в якому частинки тугоплавких сполук стримують розвиток процесів коалесценції зерен і збільшення їх розмірів.

12. Застосування фізичних та хімічних методів активування процесів спікання порошкових пресовок із гідриду титану дозволяє отримувати дрібнозернисті одно-, дво- чи трифазні композиційні армовані та дисперснозміцнені матеріали, які мають механічні властивості вищі за отримані в традиційних умовах довготривалих ізотермічних витримок. Отримані композити можуть бути за рівнем міцності віднесені до високоміцних титанових сплавів, таких як VT14 та VT18 (1300 – 1800 МПа), які використовуються в авіаційній та космічній техніці.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті в наукових фахових виданнях:

1. Лобода П. І. Вплив умов нагрівання на чистоту і властивості спеченого титану / П. І. Лобода, Є. Г. Биба, В. В. Чернявський. // Науково-технічний збірник «Проблеми тертя та зношування». – К.: НАУ. – 2011. – №55. – С. 152–158. *Автором досліджено вплив методів спікання на формування структури та властивостей спечених пресовок із TiH_2 .*
2. Структура і властивості титану, отриманого спіканням порошоків TiH_2 / П. І. Лобода, Є. Г. Биба, М. О. Сисоєв, М. О. Гуцу. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – №2. – С. 465–470. *Автором досліджено вплив гранулометричного складу порошоків TiH_2 на ущільнення в процесі формування та спікання.*

3. Лобода П. І. Дослідження структури та властивостей спечених титанових заготовок отриманих з використанням $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ фазового переходу / П. І. Лобода, **Є. Г. Биба**, М. О. Сисоєв. // *Металознавство та обробка металів*. – 2011. – №4. – С. 3–10. *Автором проведені дослідження по впливу термоциклічної обробки на формування структури та властивостей отриманих пресовок при електронно-променевому спіканні.*
4. **Биба Є. Г.** Вплив механічних коливань на кінетику дегідрування і формування структури пресовок із порошку TiH_2 під час електронно-променевого спікання / **Є. Г. Биба**, П. І. Лобода. // *Порошкова металургія*. – 2014. – №11. – С. 15–21. (входить до наукометричної бази даних **Scopus**). *Автором проведені дослідження по впливу електронно-променевого спікання з накладанням механічних коливань на кінетику дегідрування та спікання гідриду титану.*
5. **Биба Є. Г.** Формування структури та властивостей титан-матричного композиту $Ti-TiB$ в залежності від методу спікання / **Є. Г. Биба**, П. І. Лобода. // *Металознавство та обробка металів*. – 2014. – №4. – С. 37–42. *Автором досліджено вплив кількості добавок бору та методу спікання на формування структури та властивостей отриманих ТМК.*
6. **Биба Є. Г.** Вплив технологічних параметрів на формування структури та властивостей композиту $Ti-TiB-TiC$ / **Є. Г. Биба**, П. І. Лобода. // *Науковий вісник Херсонської державної морської академії*. – 2014. – №2. – С. 137–140. (входить до наукометричної бази даних **РИНЦ**) *Автором досліджено вплив кількості добавок карбиду бору та умов спікання на формування структури та властивостей отриманих ТМК.*
7. Патент України на корисну модель №85152 U 2013 06286, B22F 3/16. Спосіб отримання виробів з титанового сплаву VT1-00 з використанням механічних коливань // **Биба Є. Г.**, Лобода П. І. Заявл. 21.05.13, опубл. 11.11.2013. Бюл. 21, 2013 р. *Автором досліджено вплив накладанням механічних коливань в процесі електронно-променевого спікання TiH_2 на ущільнення при спіканні.*

Публікації в інших виданнях:

8. Лобода П. І. Одержання високощільних та хімічно однорідних титанових виробів шляхом введення добавки бору / П. І. Лобода, **Є. Г. Биба**. // *Збірн. доп. Міжнародної конференції “Матеріали для роботи в екстремальних умовах. –Київ, НТУУ”КПІ”*. – 2008. – С. 42.
9. Влияние бора на очистку от примесей и спекание порошков титана / П. И. Лобода, **Е. Г. Быба**, И. Ю. Крикливая, В. В. Чернявский. // *Труды Междунар. конф. “HighMatTech 2009”*. – Киев, 2009. – С. 30.
10. Loboda P. I. Obtaining of improved purity titanium by sintering of TiH_2 powders with boron edition / P. I. Loboda, **E. G. Vyba**, V. V. Chernjavskii. // *International Conference “Sintering 2009”*. – Kiev, 2009. – С. 35.
11. Лобода П. И. Влияние методов спекания на чистоту и свойства тугоплавких материалов / П. И. Лобода, **Е. Г. Быба**, В. В. Чернявский. // *Тезисы докладов II-й Международной Самсоновской конференции “Материаловедение тугоплавких соединений”*. – Киев, 2010. – С. 81.

12. Лобода П. І. Вплив дисперсності вихідного порошку TiH_2 , на ущільнення пресовок під час електронно – променевого спікання / П. І. Лобода, **Є. Г. Биба**. // Тезиси Всеукраїнської конференції молодих учених «Современное материаловедение: материалы и технологии (СММТ-2011)», Київ, ІМФ НАН України. – Київ, 2011. – С. 65.
13. Лобода П. І. Влияние количества добавки В на формирование структуры и свойств композита $Ti-TiB$ при электронно-лучевом спекании / П. І. Лобода, **Е. Г. Быба**, И. И. Степанова. // Труды Международной конференции «Порошковая металлургия: современное состояние и будущее». – Киев, 2014. – С. 73.
14. **Биба Є. Г.** Формування структури і властивостей титан-матричного композиту $Ti-TiB_2$ при електронно-променевому спіканні порошків TiH_2 та TiB_2 / **Є. Г. Биба**, І. І. Степанова. // Тези 7 міжнародної конференції студентів та аспірантів «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». – Київ, 2014. – С. 73.
15. **Быба Е. Г.** Электронно-лучевое спекания TiH_2 с наложением механических колебаний / **Е. Г. Быба**, П. И. Лобода, А. И. Юркова. // Труды IV Международной конференции «Материаловедение тугоплавких соединений». – Киев, 2014. – С. 59.
16. **Биба Є. Г.** Структура та властивості композиту $Ti-TiB-TiC$, отриманого свс системи $TiH_2 - V_4C$ / **Є. Г. Биба**, П. І. Лобода, Д. О. Сухарчук. // Праці 5-ої Міжнародної наукової-практичної конференції «Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування». – Херсон, 2014. – С. 243–247.
17. **Быба Е. Г.** Влияние дисперсности на кинетику процесса уплотнения порошков гидрида титана при прессовании / **Е. Г. Быба**, П. И. Лобода. // Труды Междунар. конф. “HighMatTech 2015”. – Киев, 2015. – С. 111.

АНОТАЦІЯ

Биба Є. Г. Формування структури та механічних властивостей конструкційних титанових сплавів під час активованого спікання порошків гідриду титану. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали.- Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, Київ, 2016 р.

Дисертація присвячена дослідженню впливу фізичних (накладання механічних коливань, термоциклювання) та хімічних (додаванням бору та боромістких сполук) методів активації на формування структури та властивостей пресовок із порошку гідриду титану і його сумішей з порошками бору, дибориду титану та карбиду бору в умовах швидкісного нагрівання та короткочасних витримок.

Вивчено вплив дисперсності порошків гідриду титану на закономірності їх ущільнення під час пресування. Експериментально доказано, що пресування порошків гідриду титану в умовах багатоступеневого циклічного навантаження-розвантаження активує процес ущільнення за механізмом структурної деформації і,

вже на стадії пресування, дає змогу отримати пресовки з пористістю 10% вже при технічно і технологічно прийнятних тисках пресування 560 МПа.

Встановлені закономірності активованого спікання пресовок із порошків гідриду титану в умовах термоциклювання при температурах фазового перетворення $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$.

Розроблено фізичні засади отримання спеченого титану з мінімальною кількістю домішок в умовах найбільш швидкісного електронно-променевого нагрівання. Показано, що накладання механічних коливань на пресовку із порошку гідриду титану під час спікання вдвічі інтенсифікує процес дегідратації та видалення водню із об'єму пресовки та сприяє утворенню стискаючих напружень, що підвищують міцність спеченого титану.

В роботі проведено комплексне дослідження фазових і структурних перетворень, які відбуваються при електронно-променевому нагріванні гідриду титану, бору та боромістких сполук. На основі цього встановлено, що використання порошків V_4C_3 , TiB_2 та B при швидкісному електронно-променевому спіканні TiH_2 дозволить отримати титан-матричний композит з достатнім рівнем фізико-механічних характеристик для використання його в якості конструкційного матеріалу, а також значно знизити вартість виробів з нього.

Ключові слова: титан-матричні композити, дифузія, гідрид титану, водень, фазовий склад і мікроструктура, механічні властивості.

АННОТАЦІЯ

Быба Е. Г. Формирование структуры и механических свойств конструкционных титановых сплавов при активированном спекании порошков гидрида титана. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 - Порошковая металлургия и композиционные материалы. - Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт", Киев, 2016

Диссертация посвящена исследованию влияния физических (наложение механических колебаний, термоциклирование) и химических (добавлением бора и борсодержащих соединений) методов активации на формирование структуры и свойств пресовок из порошка гидрида титана и его смесей с порошками бора, диборида титана и карбида бора в условиях скоростного нагрева и кратковременных выдержек.

Изучено влияние дисперсности порошков гидрида титана на закономерности их уплотнения при прессовании. Экспериментально доказано, что прессование порошков гидрида титана в условиях многоступенчатой циклической нагрузки-разгрузки активирует процесс уплотнения по механизму структурной деформации и, уже на стадии прессования, позволяет получить пресовки с пористостью 10 % уже при технически и технологически приемлемых давлениях прессования 560 МПа.

Исследовано влияние электронно-лучевого, индукционного, радиационного способов и скорости нагрева пресовок из гидрида титана на уплотнение в процессе спекания. Показано, что максимальная скорость и степень уплотнения пресовок из порошка гидрида титана с исходной пористостью 10 % и размером частиц <50 мкм до

низкопористого состояния ($\Pi=3,4\%$) реализуется при электронно-лучевом спекании, по сравнению с радиационным за счет наличия температурного градиента ($150^\circ \text{C}/\text{cm}$) по высоте прессовки и наиболее быстрого нагрева до температуры изотермической выдержки 1300°C .

Установлены закономерности активированного спекания прессовок из порошков гидрида титана в условиях термоциклирования при температурах фазового превращения $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$. Доказано, что при четырехкратном термоциклировании на 20-30% уменьшается пористость и увеличивается твердость спеченного образца по сравнению со спеканием за один цикл нагрева-охлаждения при одном и том же времени изотермической выдержки.

Показано, что наложение механических колебаний на прессовки из порошка гидрида титана при спекании вдвое интенсифицирует процесс дегидратации и удаления водорода из объема прессовки и способствует активации процессов уплотнения, а также позволяет сформировать сжимающие напряжения в прессовке.

Химические методы активации, а именно введение в порошок гидрида титана порошков бора и карбида бора, обеспечиваются за счет спекания по жидкофазному механизму в течение 5-10 мин. Показано, что морфология выделений упрочняющей фазы может изменяться при спекании смесей порошков в зависимости от содержания добавки, соответствующей эвтектическому или доэвтектическому сплаву диаграммы состояния титан-бор или титан-бор-углерод. В заэвтектических сплавах формируются равноосные дисперсные (1-4 мкм) боридные и карбидные включения, то есть формируется микроструктура дисперсно-упрочненного материала, в котором частицы тугоплавких соединений сдерживают развитие процессов коалесценции зерен и увеличение их размеров.

Применение физических и химических методов активации процессов спекания порошковых прессовок из гидрида титана позволяет получать мелкозернистые однофазные, двух- или трехфазные композиционные армированные и дисперсно-упрочненные материалы, которые имеют механические свойства выше полученных в традиционных условиях при длительных изотермических выдержках.

Ключевые слова: титан-матричные композиты, диффузия, гидрид титана, водород, фазовый состав и микроструктура, механические свойства.

ABSTRACT

Byba Ie.G. Structure formation and mechanical properties of construction titanium alloys during activated sintering of titanium hydride powders. - Manuscript.

Dissertation for obtaining scientific degree of candidate of technical sciences, specialty 05.16.06 - Powder metallurgy and composite materials .- National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2016.

The dissertation studies the impact of physical (imposition of mechanical vibrations, thermal cycling) and chemical (addition of boron and compounds based on boron) methods of structure formation activation and properties of compacts from powdered titanium hydride and its mixture of boron, titanium diboride and boron carbide powders in terms of speed heating and short-term exposures. The influence of dispersion powders of titanium hydride on patterns of consolidation during the pressing was studied.

Experimentally evidenced that pressing of titanium hydride powders in conditions of multi-cyclic loading-unloading process activates the mechanism of consolidation and structural

deformation at the stage of pressing enables to get green bodies with porosity of 10% already at the technically and technologically acceptable compaction pressure of 560 MPa.

Established patterns of activated sintering compacts of titanium hydride powders in conditions of thermal cycling at temperatures of phase transformation $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$.

Developed the physical principles of obtaining sintered titanium with a minimal amount of impurities in the conditions of the most high-speed electronic-beam heating. It is shown that imposition of mechanical vibrations on green bodies of titanium hydride powder during the sintering process twice intensify dehydration and removing hydrogen from green bodies volume and promotes the formation of compressive stress, which increases the strength of sintered titanium.

This dissertation shows a comprehensive study of phase and structural changes that occur in titanium hydride during electron-beam heating, with boron and compounds based on it. Based on this, found that the use of B_4C , TiB_2 and B powders during high speed electron-beam sintering of TiH_2 , will provide a titanium-matrix composite with a sufficient level of physical-mechanical properties for use it as a structural material, and significantly reduce the cost of products from it.

Keywords: titanium-matrix composites, diffusion, titanium hydride, hydrogen, phase composition and microstructure, mechanical properties.