

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Національний технічний університет України

“Київський політехнічний інститут”

На правах рукопису

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**

Дисертація на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

за спеціальністю - 05.16.06

Порошкова металургія і композиційні матеріали

Науковий керівник

Лобода Петро Іванович,

чл.- кор. НАН України

доктор технічних наук, професор

КИЇВ – 2016

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1 ОТРИМАННЯ ТИТАНУ ТА СПЛАВІВ НА ЙОГО ОСНОВІ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ: СТАН ПРОБЛЕМИ	15
1.1 Фізичні та хімічні властивості титану та його сплавів	15
1.2 Основні методи отримання та виробництва титану і сплавів на його основі	18
1.3 Основні технології порошкової металургії титанових сплавів	21
1.3.1 Технології отримання високощільних титанових сплавів	24
1.4 Метал-матричні композити	26
1.4.1 Вибір матриці для метал-матричних композитів	26
1.4.2 Вибір зміцнюючої фази для метал-матричних композитів	27
1.5 Титан-матричні композити	29
1.5.1 Сполуки бору в якості армуючої фази для ТМК	33
1.5.1.1 Моноборид титану (TiB)	34
1.5.1.2 Диборид титану (TiB ₂)	35
1.5.1.3 Карбід титану (TiC)	35
1.5.1.4 Композит B ₄ C-Ti	36
1.6 Способи отримання ТМК	37
1.7 Властивості титан-матричних композитів	38
1.8 Гідрид титану, як основа для отримання ТМК	40
1.9 Вплив ультразвуку на процеси спікання	41
1.10 Висновки та постановка завдання досліджень	43
РОЗДІЛ 2. ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	45
2.1 Вихідні матеріали та методи дослідження технологічних процесів	45
2.2 Приготування зразків для термічних операцій	46
2.3 Пресування порошків	47
2.4 Спікання порошкових пресовок	47

	3
2.4.1 Радіаційне спікання	48
2.4.2 Електронно-променеве спікання	49
2.4.3 Індукційне спікання	50
2.5 Дослідження мікроструктури та хімічного складу спеченого титану та його композитів	50
2.6 Рентгеноструктурні дослідження та визначення залишкових напружень	51
2.7 Дослідження механічних і мікромеханічних властивостей	51
2.8 Обробка результатів експериментів	55
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ НА КІНЕТИКУ ПРОЦЕСУ УЩІЛЬНЕННЯ ПОРОШКІВ ГІДРИДУ ТИТАНУ ПІД ЧАС ПРЕСУВАННЯ ТА СПІКАННЯ	57
3.1 Вплив гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення та здатність формування під час пресування	57
3.2 Вплив методу спікання на формування структури та фізико-механічних властивостей спечених пресовок із TiH_2	65
3.3 Вплив температури та фракційного складу вихідного порошку TiH_2 на мікроструктуру спеченого Ti	71
3.4 Висновки до розділу 3	77
РОЗДІЛ 4 ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АКТИВУВАННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ ПРЕСОВОК З ПОРОШКУ TiH_2	79
4.1 Вплив термоциклювання на формування мікроструктури та властивостей спеченого титану	79
4.2 Вплив механічних коливань на кінетику дегідрування і формування структури пресовок із порошку TiH_2 під час електронно-променевого спікання	92
4.3 Висновки до розділу 4	102
РОЗДІЛ 5 ХІМІЧНІ МЕТОДИ АКТИВУВАННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ	103

5.1 Вплив кількості добавки бору та методу спікання на ущільнення та формування мікроструктуру та властивостей пресовок із порошку гідриду титану	103
5.2 Закономірності ущільнення та формування мікроструктури сплавів системи гідрид титану- диборид титану під час елетронно-променевого спікання	110
5.3 Вплив технологічних параметрів процесу хімічно-активованого спікання, структуро та фазоутворення сплавів системи гідрид титану-карбід бору	115
5.4 Висновки до розділу 5	125
ВИСНОВКИ	126
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	129
ДОДАТОК А	142

ВСТУП

У другій половині ХХ століття світове виробництво титану розвивалося стрімкими темпами. Фахівці відзначали доступність і дешевизну сировини при унікальних споживчих властивостях титану. Поєднання легкості, міцності, термостійкості і високої корозійної стійкості вигідно відрізняло його від спецсталей, алюмінієво-магнієвих та інших сплавів. Такі переваги, насамперед, стали головною причиною створення і швидкого розвитку металургії та матеріалознавства титану та зумовили застосування титану в аерокосмічній промисловості, яка бурхливо розвивається, хоча відразу почалися спроби його застосування в суднобудуванні та автомобільній промисловості. Прискорення науково-технічного прогресу вимагає створення матеріалів, що задовольняють самим різним вимогам споживачів. У створенні таких матеріалів все більше місце починають займати методи порошкової металургії [1].

Свого часу порошкова металургія зіграла вирішальну роль у розвитку виробництва титану: перші вироби з титану були отримані методами порошкової металургії. В подальшому, в зв'язку з підвищенням якості титанової губки, отриманої металотермічним методом, та впровадженням вакуумно-дугової плавки, практично всі напівфабрикати і вироби почали виготовляти з литого металу. Це було пов'язано також з тим, що титан в основному застосовували в спеціальних областях техніки, де визначальними були гарантовані високі фізико-механічні властивості виробів, а питання економіки відіграло другорядну роль [1].

Останнім часом порошкова металургія титану отримує все більш широке застосування в багатьох високотехнологічних галузях. Простота технологічної схеми виробництва, можливість широкої механізації і автоматизації процесів, різке підвищення виходу придатної сировини роблять порошкову металургію економічно доцільною, особливо з огляду на відносно високу вартість титану і відомі труднощі в питанні переробки відходів.

Розвиток порошкової металургії титану пов'язаний з необхідністю виробництва порошків, які за якістю задовольняли б високі вимоги споживачів і мали відносно низьку вартість [1]. Властивості порошків титану змінюються в значних межах в залежності від способу їх отримання, що, в першу чергу, пов'язано з наявністю домішок.

Якість титанових порошків, їх дисперсність та методи спікання, відіграють особливу роль при отриманні з них напівфабрикатів і виробів з властивостями, що можна порівняти з виробами, отриманими із литого титану. Причому ряд виробів на основі титану може бути отриманий тільки методами порошкової металургії: високопористі тіла, системи титан-металоїд, деякі сплави на основі титану та ін.

Основним напрямком розвитку титанової науки сьогодні є розширення області застосування титану та його сплавів шляхом розробки нових економічних технологій, що забезпечать значне зниження вартості як самого металу, так і виробів із нього, порівняно з вже існуючими підходами [2,3]. Використання гідриду титану замість традиційного титанового порошку є більш доцільним як з технічної, так і з економічної точки зору, оскільки водень покращує синтез та забезпечує досягнення відносної густини 98,5 – 99,5 %, бажаного фазового складу, мікроструктури, хімічної однорідності при низькому вмісті домішок [4-8].

В основу роботи покладена технологія отримання титану марки VT1-0 та композитів на його основі з використанням в якості вихідного, відносно недорогого, порошку гідриду титану та паралельне застосування сучасного методу електронно-променевого спікання з ККД порядку 0,95, що сприяє зниженню вартості виробів та значному розширенню сфери використання титану.

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, конкуренто 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, закристалізованих 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 карбїду 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 квазігидростатичного 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 бормістких сполук) методами ущільнення порошків гідриду титану під час пресування та спікання.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Дослідити вплив дисперсності на кінетику процесу ущільнення порошків гідриду титану 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 порошоків 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 порошоків 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 порошоків вивчали за допомогою ситового аналізу та лазерної оптичної гранулометрії, рентгеноспектрального та лазерно-дифракційного методів, методу безперервного інденування. 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 ($150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$) по висоті пресовки та швидкісного нагрівання (300 град/хв.) до температури ізотермічної витримки $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 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 в 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 усадку 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 ($1540\text{ }^{\circ}\text{C}$) 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 Ti-B-C 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 TiB титану марки VT1-0 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 B_4C , TiB_2 і B, 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 порошків TiH_2 та методів спікання на формування структури та властивостей спеченого титану. Здобувачем досліджено вплив фізичних та хімічних методів активації процесу ущільнення, сплаво- та структуроутворення під час спікання шляхом додавання до порошку гідриду титану порошків бору, дибориду титану та карбіду бору.

Апробація результатів дисертаційної роботи

Основні положення та результати дисертаційної роботи автором доповідалися на 10 конференціях і семінарах: Міжнародної 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 наукова-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.

РОЗДІЛ 1

ОТРИМАННЯ ТИТАНУ ТА СПЛАВІВ НА ЙОГО ОСНОВІ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ: СТАН ПРОБЛЕМИ

1.1 Фізичні та хімічні властивості титану та його сплавів

Чистий титан має досить високу температуру плавлення (1668 °С); температура його кипіння - 3169 °С. Зі щільністю, рівною 4,505 г/см³ при кімнатній температурі, він займає проміжне місце між залізом і алюмінієм. Титан погано проводить тепло, має низький коефіцієнт теплопровідності (18,85-22,4 Вт/(м·К)), володіє значним електроопором (в залежності від вмісту домішок коливається в межах від $42 \cdot 10^{-8}$ до $80 \cdot 10^{-6}$ Ом·см). Коефіцієнт лінійного розширення титану менше, ніж у магнію, алюмінію, міді, заліза, нікелю. Титан парамагнітний.

Титан та титанові сплави володіють виключно високим опором корозії, перевищуючи корозійну стійкість нержавіючих сталей, що обумовлено утворенням на поверхні титану щільної оксидної плівки. Титан і його сплави стійкі у всіх природних умовах: атмосфері, ґрунті, прісній і морській воді, навіть в умовах спекотного та вологого морського клімату.

Титан високої чистоти володіє малою міцністю і високою пластичністю ($\sigma \approx 240$ МПа; $\delta \approx 60\%$; $\psi \approx 70\%$) [9-11]. Для отримання заданих механічних властивостей титан легують алюмінієм, ванадієм, марганцем, молібденом, хромом, залізом і деякими іншими елементами та термообробляють. Тимчасовий опір на розрив промислових титанових сплавів змінюється в межах від 400 МПа, для малолегованих, до 1600 МПа для високолегованих термічно зміцнених сплавів.

Титан існує в двох поліморфних модифікаціях: низькотемпературній (α) з гексагональною щільно упакованою граткою, параметри якої були визначені на титані підвищеної чистоти [12,13] і складають: $a=0,29511$ нм, $c=0,46843$ нм, відношення $c/a=1,5907$, та високотемпературній (β) з кубічною об'ємноцентрованою граткою, параметри якої при 900 °С складають 0,33069

нм, при кімнатній температурі – 0,3282 нм. Температура поліморфного перетворення $\alpha \rightarrow \beta$ в йодидному титані становить 882,5 °С. Щільність α -титану за результатами дослідження найбільш чистих зразків дорівнює 4,505 г/см³, щільність β -титану при 20 °С (розраховано за періодами ґратки) 4,471 г/см³, при 900 °С - 4,319 г/см³.

Титан хімічно дуже активний. Він має велику спорідненість до кисню, азоту і вуглецю, здатний утворювати сплави з багатьма металами. Численні дослідження, проведені з титаном різного ступеня чистоти, показують, що такі домішки, як кисень, азот, вуглець, підвищують температуру поліморфного перетворення, а металеві домішки знижують її. Ступінь чистоти разом з попередньою механічною та термічною обробками суттєво впливають на механічні властивості титану. Йодидний титан, який містить 0,01% кисню, <0,008% азоту (решта домішок складає незначну частину), має межу міцності 250 МПа, межу текучості 100 МПа, відносне подовження 72%, поперечне звуження 86% і ударну в'язкість >2500 кДж/м² [13]. Очевидно, що така висока пластичність пов'язана з тим, що чистий йодидний титан відноситься до металів з ГЦУ ґраткою. Ці метали характеризуються підвищеною пластичністю внаслідок наявності більшої кількості ймовірних систем площин проковзування та двійникування.

У ході пластичної деформації титану проковзування може відбуватись по базисним, призматичним і пірамідальним площинам. Однак, як показано в роботі [14], з усіх можливих систем проковзування основною є система площин (1010). Присутність домішок навіть у невеликих кількостях істотно обмежує рухливість дислокацій, а також може впливати на характер пластичної деформації в напрямку підвищення її гетерогенності, тим самим, знижуючи пластичність титану. Тому технічний титан значно міцніше йодидного через зміцнюючу дію домішок.

Підвищення температури призводить до швидкої зміни механічних характеристик титану. Наприклад: ударна в'язкість істотно зростає в інтервалі температур 200-300 °С, а межа міцності титану, знижується приблизно вдвічі

при підвищенні температури від 20 до 250 °С. Таким чином, чистий титан не є жароміцним матеріалом [15].

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.

Домішки в титані підвищують його міцність і знижують пластичність. Домішки впровадження сильніше впливають на властивості титану, ніж домішки заміщення. Кожна сота частка відсотка азоту підвищує межу міцності та текучості титану ~ на 20 МПа, при одночасному зниженні пластичності. Кисень значно знижує пластичні властивості титану в області малих концентрацій до 0,1%; добавка кисню від 0,1 до 0,5% порівняно мало впливає на пластичність металу, але вже при його вмісті >0,7% титан повністю втрачає здатність до пластичного деформування.

Одна сота відсотка вуглецю в області малих концентрацій (<0,3%) підвищує межу міцності і текучості ~ на 7 МПа. У цьому ж інтервалі концентрацій вуглецю значно падає відносне подовження.

Усі промислові титанові сплави по типу структури є твердими розчинами на основі алотропічних модифікацій титану. І хоч в наш час не існує єдиної класифікації титанових сплавів, але вони існують у вигляді двох модифікацій: α і β . Тому більшість авторів класифікують всі сплави титану за структурою в відпаленому стані на три групи: α -сплави, двофазні ($\alpha+\beta$)-сплави і β -сплави. Промислові титанові сплави зі структурою ($\alpha+\beta$) запропоновано розділити на три групи: псевдо- α -сплави з невеликою кількістю β -фази з властивостями, близькими до α -сплавів, типові ($\alpha+\beta$)-сплави та псевдо- β -сплави, які в відпаленому стані мають фізико-хімічні та технологічні властивості, типові для β -сплавів, проте β -фаза у них термічно нестабільна.

Найбільш перспективними є сплави на основі низькотемпературної α -фази, особливо для застосування при підвищених температурах аж до 700 °С. Титанові сплави з α -структурою мають такі переваги, як відмінна

зварюваність, високий опір повзучості, відсутність чутливості при термічній обробці до зміцнення, хороша термічна стабільність.

У структурному відношенні основа створюваних матеріалів представляє: однорідні α -тверді розчини; α -тверді розчини з дисперсійним зміцненням; стабільні при всіх температурах β -тверді розчини.

1.2 Основні методи отримання та виробництва титану і сплавів на його основі

Натепер досить цікавими є композити, які дозволяють отримати принципово нові матеріали з широким діапазоном властивостей. Зокрема метали, зміцнені дисперсними включеннями тугоплавких сполук, що мають підвищену міцність при високих температурах. У зв'язку з цим, введення в титан і його сплави рівномірно розподіленої диспергованої тугоплавкої фази має забезпечити отримання нових композицій з підвищеною жароміцністю і опором повзучості, що особливо важливо для титанових сплавів.

Однак, дисперсне зміцнення титану тугоплавкими оксидами може призвести до нестабільності властивостей через взаємодії між матрицею і дисперсною фазою [16]. Сучасні конструкційні сплави представляють собою складнолеговані композиції, що містять у своєму складі до 10 елементів. Однак складне легування, підвищуючи жароміцність, одночасно призводить до зниження температури солідуса. Крім того, багатокомпонентне легування титанових сплавів збільшує його питому масу і різко погіршує технологічність. Жароміцність старіючих сплавів досягається в результаті виділення дисперсних інтерметалідних включень, які зміцнюють матрицю. Термічна обробка дозволяє регулювати ступінь виділення дисперсної фази, її розмір, розподіл і т.п. Проте недоліком цього методу є розчинення інтерметалідів дисперсної фази, що призводить до підвищення температури вище лінії обмеженої розчинності [17, 18].

Внутрішнє окислення. В основу цього методу покладено вибіркоче окислення розчинюваного елемента в твердих розчинах низьколегованих сплавів, що супроводжується утворенням оксиду (який розподілений в

металевій матриці). Для протікання процесу необхідно, щоб теплота від утворення оксиду розчиненого елемента перевищувала теплоту від утворення оксиду матриці [19].

Хіміко-металургійний метод. Сутність цього методу полягає в спільному хімічному осадженні солей матричного і зміцнюючого компонентів та подальшому їх розкладанні з утворенням оксидів. Отримана суміш піддається відновленню воднем, при цьому оксид матричного компонента відновлюється до металу, а оксид зміцнюючого компонента залишається у первісному стані.

Механічне змішування. Основу даного методу складає механічне змішування тонкого металевого порошку з ще більш тонкою фракцією порошку оксиду при дотриманні деяких структурних і геометричних вимог. Змішування проводять у кульових млинах. Для отримання компактних виробів сформовану заготовку піддають екструзії або прокатці. Зазначений метод використовують для отримання дисперснозміцнених сплавів активних металів, у тому числі і для титану.

У роботі [20] класифіковано основні методи виробництва титанових порошків: подрібнення губчастого титану і компактного (механічне та за допомогою гідрування-дегідрування), розпилення рідкого металу, електроліз розплавів, металлотермічне відновлення діоксиду та тетрахлориду титану.

Металотермічні процеси. Відновлення TiO_2 до металевого титану є досить важким завданням через високі затрати вільної енергії на утворення оксиду. Здатність Ti утворювати нижчі оксиди і розчиняти кисень як у твердому, так і в рідкому станах. Тому, для відновлення TiO_2 потрібно активний відновник. Найбільш сильним відновником є кальцій. За технологічною схемою, відновлення діоксиду титану протікає по реакції $TiO_2 + 2CaH_2 = Ti + 2CaO + 2H_2$. Для забезпечення повноти відновлення нижчих оксидів титану процес здійснюють при високих температурах (1150-1200 °C). Отриману в результаті відновлення пористу заготовку (суміш порошку титану, оксиду кальцію і непрореагованого гідриду кальцію) обробляють водою.

Потім проводять гідроциклювання, та промивання розведеною 3-5%-ою соляною кислотою для видалення залишків $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Потім заготовку переплавляють.

Гідрування титану і його відходів. Одним з способів, що забезпечує отримання титанових порошків заданого гранулометричного складу, є метод механічного подрібнення з попередніми гідруванням губчастого титану, сплавів на його основі і подальшим дегідруванням подрібненого матеріалу [21-22]. Водень, що поглинається α - та β -фазами титану, виділяється у вигляді гідридів титану, причому в основному в дефектних ділянках кристалічної решітки. Гідрид титану, маючи значно більший питомий об'єм, створює мікронапруження біля кордонів гідридних включень. Ці ділянки, будучи концентраторами напружень, стають осередками руйнування в разі прикладання навантаження.

Грануляція розплавленого титану. Титанові порошки у вигляді гранул отримують двома способами: розпиленням струменю рідкого металу нейтральним газом і розбризкуванням під дією відцентрової сили (метод обертового електрода або тигля). Останній метод полягає в розпиленні швидкообертаючого електрода з литого титану. Від електрода під дією відцентрової сили відриваються краплі рідкого металу, які кристалізуються на льоту у гранули [23-25]. Але отримані цим способом гранули мають загартовану поверхню і можуть бути в подальшому оброблені тільки гарячим пресуванням.

Механохімічне подрібнення титану та його відходів. Чистий металевий титан відрізняється високою ковкістю і в'язкістю, що досить ускладнює операцію отримання порошків механічним подрібненням. Запропоновано методи подрібнення губчастого титану в млинах з добавками інертних наповнювачів (наприклад, зневоднених галоїдних солей лужних металів) або застосуванням низьких температур. Тому перспективним є подрібнення в "крихких" середовищах - газоподібному або рідкому азоті. При

використанні цього способу одночасно вирішуються проблеми захисту подрібненого матеріалу від окиснення [26].

Електролітичне отримання порошків титану. Електролітичний спосіб отримання титану ділиться на два основних напрямки [27]: отримання титану з його сполук ($TiCl_4$, TiO_2 та ін.) в хлоридному і фторидному електролітах із застосуванням нерозчинного аноду (головним чином вугільного) та отримання титану з використанням розчинного аноду з відходів титану. Більш широкого поширення набуло електролітичне отримання титану з використанням розчинного анода з відходів титану і електропровідних його сполук [28].

1.3 Основні технології порошкової металургії титанових сплавів

Технологія виробництва виробів з порошків титану включає: підготовку шихти; пресування порошків в закритих прес-формах; спікання пресовок [29] у вакуумі для перетворення початкових гетерогенних пресовок в масивний гомогенний сплав [1, 30, 31], механічну обробку пресовок; хімічну або хіміко-термічну обробку виробів [32].

Для практичного застосування порошкових титанових сплавів необхідне досягнення високого комплексу їх механічних властивостей, достатнього для задоволення вимог промисловості. Високі механічні властивості порошкових сплавів забезпечуються хімічною і мікроструктурною гомогенністю, збереженням домішок на допустимому рівні і досягненням відносної густини порядку 99 %. Як правило, відносна густина титанових сплавів після пресування і спікання складає не більше 95%, що змушує додатково застосовувати дорогу технологію гарячого ізостатичного пресування (ГІП), зменшуючи економічний ефект порошкових технологій. Дуже важливим як з науковою, так і з практичної точки зору є досягнення необхідного рівня густини без застосування ГІП [33].

На рис. 1.1 представлені можливі варіанти технологічних схем отримання титанових виробів.

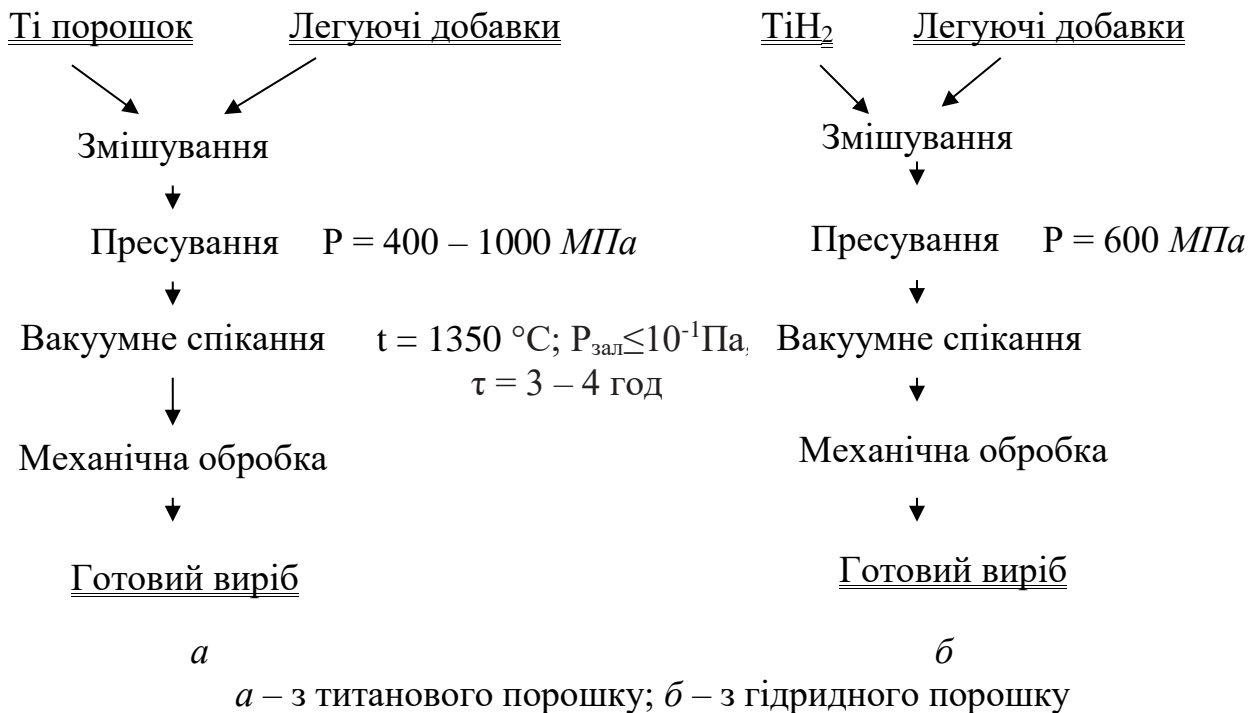


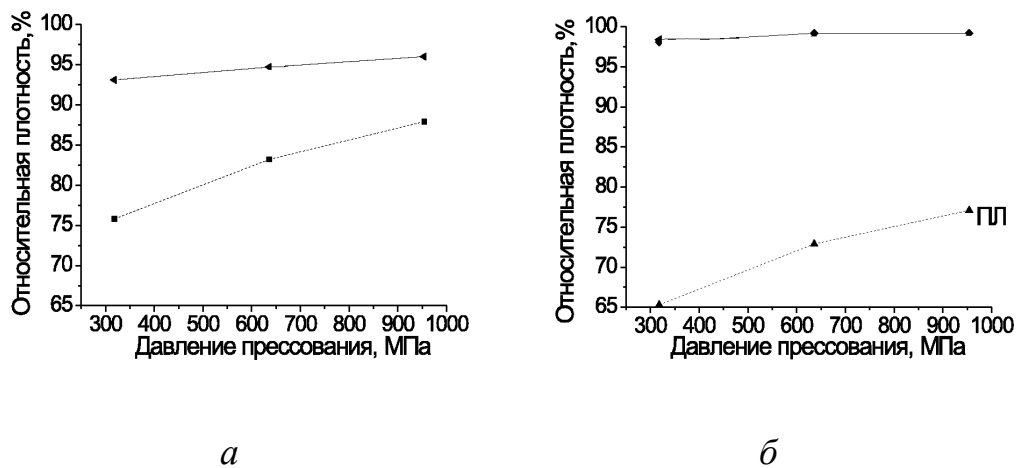
Рисунок 1.1 - Технологічні схеми виготовлення титанових виробів методом порошкової металургії

Оскільки традиційний метод порошкової металургії (ПМ), що ґрунтується на використанні титанового порошку, звичайно приводить до недостатньо високої густини після спікання, то модифікація методу ПМ з метою активізації дифузійних процесів при нагріві буде корисною для синтезу, забезпечуючи краще закриття пор і підвищення густини. Для цього було використано гідрид титану замість титанового порошку. Водень має шкідливий вплив на властивості титану, тому його вміст звичайно не повинен перевищувати 0,010–0,015%. Проте, реакція $Ti + H_2 = TiH_2$ є оборотною, що широко використовується технологічно [34].

Гідрид титану – крихкий матеріал з невисокою міцністю [35] (250МПа) і низькою густиною (3,9 г/см³), його частинки легко подрібнюються під дією навантаження пресування. Фазове перетворення гідриду в титан при нагріванні і виділення водню з ґратки супроводжується негативними об'ємними ефектами, які приводять до розтріскування порошкових частинок, збільшення їх питомої поверхні і значного підвищення густини дефектів кристалічної будови. Активованій стан титанової матриці, який формується в

результаті розпаду гідриду, забезпечує прискорення дифузійного масопереносу в твердій фазі, сприяючи синтезу і спіканню порошкових частинок.

Густина пресовок із сумішей на основі порошку гідриду титану істотно нижче (65-80 %), ніж титанової суміші з аналогічними легуючими добавками, якщо відносити її до густини кінцевого сплаву Ti-6Al-4V (рис. 1.2). Проте, враховуючи більш низьку густину гідриду ($\sim 3,9 \text{ г/см}^3$) в порівнянні з титаном ($4,51 \text{ г/см}^3$), можна стверджувати, що відносна густина двох груп сумішей залежить від тиску ідентично. Пресовки синтезовані з гідридних сумішей мають густину помітно вищу, ніж пресовки синтезовані з титанового порошку.



а – порошок титану; б – порошок гідриду титану

Рисунок 1.2 – Вплив тиску пресування на щільність сирих пресовок і кінцевого сплава Ti-6Al-4V

Досягнені рівні густини пояснюються, перш за все, відмінністю в механізмах компактування порошків титану і гідриду і, відповідно, в характері пористості пресовок. Пластичні частинки титану деформуються при пресуванні, утворюючи відносно крупні пори, розмір яких зменшується зі збільшенням тиску. В протилежність, крихкі частинки гідриду при пресуванні ламаються, подрібнюючись і формуючи дрібні пори, розмір яких практично не залежить від прикладеного тиску. Очевидно, що пори меншого розміру легше заліковуються при подальшому спіканні.

Перевага гідридного підходу очевидна при порівнянні властивостей сплавів, отриманих з сумішшю Ti-6Al-4V і TiH₂-6Al-4V. Кінцевий вміст кисню значно нижче в сплаві, отриманому з гідриду титану, що приводить до помітного підвищення пластичних властивостей.

Таким чином, оптимальне поєднання міцності і пластичності порошкового сплаву Ti-6Al-4V досягається при використанні суміші TiH₂-6Al-4V. Незначна залишкова пористість, дисперсна мікроструктура і прийнятний вміст домішок забезпечують властивості синтезованого сплаву Ti-6Al-4V на рівні, відповідному литому і деформованому стану [36].

1.3.1 Технології отримання високощільних титанових сплавів

В сучасній ПМ титанових сплавів використовують різні технологічні схеми для отримання сплавів і виробів із порошкових сумішей, які б мали кінцеву густину близьку до 99%. Найбільш простою та економічно вигідною є схема, яка включає дві основні технологічні операції: холодне пресування шихти, в основному, в металічних прес-формах, та наступне спікання [37]. Цей метод дозволяє отримувати заготовки, точні за масою та близькі до форми готової деталі. Проте головним недоліком цього методу є наявність значної залишкової пористості, що призводить до зниження характеристик міцності та пластичності матеріалу і обмежує його практичне використання.

В роботах [37, 38, 40, 50, 51] вихідні суміші після змішування піддавали холодному пресуванню в прес-формах або в ізостатичних умовах. При цьому отримували пресовки з густиною 85-90% від теоретичного значення. Спресовані заготовки спікали при температурах 1200-1300°C, в результаті їх густина підвищувалася до 90-95% від теоретичного значення.

В роботах [38, 41-52] було показано, що відносну густину порошкових титанових сплавів можна збільшити, використовуючи методи гарячої деформації і/або застосовуючи високочисті вихідні порошки, а це значно ускладнює технологію та підвищує вартість сплавів і виробів.

Додаткове застосування ГПД, дозволяє збільшити кінцеву густину матеріалу до 99,4%. Відповідно, покращуються механічні властивості

порошкових сплавів, які навіть досягають рівня властивостей литих сплавів даного складу. Крім ГП, для активації процесів спікання і зменшення пористості кінцевого продукту використовують технології подвійного пресування/подвійного спікання, спікання при пропусканні електричного струму через порошкові пресовки, гарячу деформацію [39-54].

Спікання при пропусканні електричного струму через заготовку дозволяє локально розплавити оксидні плівки по поверхні часток в місцях їх взаємного контакту, що призводить до активізації процесів спікання, полегшуючи взаємну дифузію. Перспективними методами високотемпературної обробки порошкових заготовок із титану є гаряче пресування (екструзія) і гаряче штампування [55].

Ефективним методом підвищення міцності і пластичності титанових матеріалів є гаряче штампування спечених заготовок. При цьому суттєвий вплив на властивості матеріалу має температура штампування і ступінь попередньої деформації заготовок [56-58]. В роботі [59] автори показали можливість отримання конструкційних деталей, різноманітних за формою та експлуатаційним призначенням, за технологією, що поєднує холодне пресування, спікання та гаряче штампування.

Гаряче пресування дозволяє досягти значного підвищення кінцевої густини виробу [58, 61-63]. Проте, висока активність титану до окиснення дозволяє піддавати гарячому пресуванню порошки титану та його сплави тільки в достатньо високому вакуумі (не гірше, ніж 1×10^{-3} мм рт. ст.), що теж призводить до підвищення вартості кінцевого виробу.

Для практичного використання деталей, отриманих методами ПМ, крім низької собівартості виробів, кінцевий матеріал повинен мати комплекс механічних властивостей, наближений до того, який досягається традиційними методами виготовлення і обробки титанових сплавів. Крім того, значний негативний вплив на механічні властивості порошкових титанових сплавів мають домішки у спеченому матеріалі, перш за все, кисню, тому необхідно забезпечити їх мінімальний вміст.

1.4 Метал-матричні композити

Метал-матричні композити - це багатокomпонентні матеріали, що складаються з металевої основи (матриці), армованої наповнювачами з волокон, кристалоподібних включень, дрібнодисперсних частинок та ін. Шляхом підбору складу та властивостей наповнювача і матриці, їх співвідношення, орієнтації наповнювача можна отримати матеріали з необхідним поєднанням експлуатаційних і технологічних властивостей. Використання в одному матеріалі декількох матриць (поліматричні композиційні матеріали) чи наповнювачів різної природи (гібридні композиційні матеріали) значно розширює можливості регулювання властивостей композиційних матеріалів.

Композиційні матеріали відрізняються від звичайних сплавів більш високими значеннями модуля пружності, жорсткості і зниженою схильністю до утворення тріщин. Застосування композиційних матеріалів підвищує жорсткість конструкції при одночасному зниженні її металовмісту. Міцність композиційних матеріалів визначається властивостями волокон, матриця, як правило, повинна перерозподіляти напруження між армуючими елементами. Тому міцність і модуль пружності волокон повинні бути значно більші, ніж у матриці. Армуючі волокна сприймають напруження, що виникають при навантаженні, надають матеріалу міцність і жорсткість у напрямку їх орієнтації [64, 65].

1.4.1 Вибір матриці для метал-матричних композитів

Матриця в армованих композитах надає форму виробу і робить матеріал монолітним. Об'єднуючи в єдине ціле волокна, матриця повинна дозволити композиту сприймати різного роду зовнішні навантаження – розтягування, стиснення, згин, зсув та ін. В той же час вона бере участь в створенні несучої здатності композиційного матеріалу, забезпечуючи розподіл навантаження на волокна. За рахунок пластичності матриці напруження від зруйнованих або дискретних волокон передаються сусіднім

волокнам, а концентрація напружень поблизу різного роду дефектів зменшується. Матриці відводиться і роль захисного покриття, що оберігає волокна від механічних пошкоджень і окислення.

Крім того, матриця повинна забезпечувати міцність і жорсткість системи при дії розтягуючого або стискаючого навантаження в напрямі, перпендикулярному до армуючих елементів. Якщо розтягуюче навантаження направлено по осі паралельних між собою волокон, то для отримання ефекту зміцнення граничне відносне видовження матриці, як мінімум, повинно бути рівним відносному видовженню волокон. Якщо ж навантаження перпендикулярне до осі волокон, то цього виявляється недостатньо. В цьому випадку навантаження на волокна передається тільки через матрицю, і чим більше концентрація волокон, і відношення модулів пружності матеріалів волокна і матриці, тим більшою повинна бути гранична деформація матриці. Запобігти розшаруванням та тріщинам при розтягуванні композиційного матеріалу заданого складу, можна за умови, якщо товщина d прошарка матриці між волокнами, діаметр d_v і їх відносні видовження при розриві волокон ε_v та матриці ε_m зв'язані співвідношенням:

$$\delta \geq \frac{d_v}{\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_v} - 1}, \quad (1.1)$$

тобто чим пластичніше матриця, тим менше допускається товщина прошарку матриці між волокнами і тим більше волокон може бути введено в КМ [64].

1.4.2 Вибір зміцнюючої фази для метал-матричних композитів

Ниткоподібна форма армуючих елементів має як ряд недоліків, так і переваг. Перевага їх полягає у високій міцності і можливості зміцнення тільки в тому напрямі, в якому це потрібно конструктивно, що забезпечує максимальне використання властивостей волокон. Недолік такої форми полягає в тому, що волокна здатні передавати навантаження тільки у напрямі своєї осі, тоді як в перпендикулярному напрямі зміцнення немає, а в деяких випадках може виявитися навіть знеміцнення.

Волокна, які використовують як армуючу фазу, повинні мати наступні властивості: високу температуру плавлення, малу густину, високу міцність у всьому інтервалі робочих температур, технологічність, мінімальну розчинність в матриці, високу хімічну стійкість, відсутність фазових перетворень в зоні робочих температур, відсутність токсичності при виготовленні і в експлуатації [64].

Для армування в основному застосовують три види волокон: ниткоподібні кристали, металевий дріт і неорганічні полікристалічні волокна. Ниткоподібні кристали (вуса) розглядають як перспективний матеріал для армування металів, полімерів і кераміки. Надвисока міцність в широкому діапазоні температур при малій густині, хімічна інертність по відношенню до багатьох матричних матеріалів, висока жаростійкість і корозійна стійкість ниткоподібних кристалів оксидів алюмінію і магнію, карбїду кремнію, муліту і інших робить їх незамінними армуючими елементами.

Високоміцний металевий дріт зі сталі, вольфраму, молібдену і інших металів менш перспективний, чим вуса, через більшу густину і меншу міцність, проте, оскільки випускається він промисловістю у великих кількостях і має порівняно невисоку вартість, його широко використовують, як армуючи складову, особливо для КМ на металевій основі.

Полікристалічні неорганічні волокна, як і металевий дріт, одержують у великих кількостях. Недолік цих волокон – дуже висока чутливість до механічних пошкоджень. Проте мала густина, висока міцність і хімічна стійкість вуглецевих, борних, скляних, карбїдокремнієвих, кварцових, кварцоїдних, цирконієвих, алюмосилікатних і інших волокон дозволяють широко використовувати їх для армування пластмас і металів. Якщо КМ конструюють для конкретного виробу, при виготовленні якого потрібно буде згинати волокна під радіусом r , то максимально допустимий діаметр волокна d_{\max} розраховують по формулі, що враховує міцність і модуль нормальної пружності волокон E .

$$d_{\max} = \frac{2\sigma \cdot r}{E}, \quad (1.2)$$

Якщо діаметр волокон буде більше максимально допустимого, вони при згині руйнуватимуться [64, 65].

1.5 Титан-матричні композити

Титан-матричні композити (ТМК) - це сучасні матеріали, які складаються з титанової (або титанових сплавів) матриці, що армується безперервними або дискретними зміцнюючими елементами. Вони мають хорошу стійкість до корозії, високу питому міцність, високий модуль пружності, термостійкість і т.п. [66]. Існує два види титанових композитів: безперервно-армовані та дискретно-армовані [67]. Раніше титанові композити армували лише безперервними волокнами і промислове використання таких композитів було вузькоспеціалізованим [68]. Причинами цього були висока вартість безперервних волокон, складність у виготовленні, обмежена здатність до формування деталей і висока анізотропія властивостей [68].

Дискретно-армовані ТМК привернули більше уваги, порівняно з безперервно-армованими композитами. Вони володіли властивостями ізотропії, легко піддавались вторинним операціям, мали поліпшені механічні властивості, а також були більш економічно вигідними [69]. Типові області застосування для титанових композитів включають виготовлення:

- жароміцних деталей двигуна;
- шестерні, підшипники і вали;
- корозійностійкі труби [69].

Проте, при створенні титан-матричних композитів (ТМК) досі існують проблеми, які включають в себе вибір ідеальної зміцнюючої фази, а також продуктивних методів їх обробки [68]. Незважаючи на ряд властивостей і переваг, які проявляють частинки армуючої фази, все ще існує ряд проблем, які впливають на загальні механічні властивості кінцевих композитів. Такі проблеми включають необхідність отримання чистого матеріалу матриці/частинок [68], тому що в ТМК багато частинок є нестабільними. Тому

необхідно враховувати всі чинники, що впливають на фізичні та механічні властивості композитів, які залежать від типу волокон, способу виготовлення ТМК і обробки/термообробки [68]. В таблиці 1.1 представлені властивості різних титан-матричних композитів (ТМК) при кімнатній температурі.

Таблиця 1.1 - Механічних властивостей ТМК при кімнатній температурі [68]

Волокно/ матриця	Вміст волокон, об.%	Метод виготовлення	Модуль Юнга, МПа	Межа пружності, МПа	Межа міцності на розтяг, МПа	Видов- ження, %
Ti	0	Плавка	108	367	474	8.3
TiC/Ti	37	Плавка	140	444	573	1.9
TiC/Ti	40-50	Індукційна плавка	-	-	1113	1-2
TiB-Ti ₂ C/Ti	15	CAS	137	690	757	2.0
Ti-6Al-4V	0	Гаряче пресування	-	868	950	9.4
TiC/ Ti-6Al- 4V	10	Гаряче пресування	-	944	999	2.0
SiC/ Ti-6Al- 4V	10	Гаряче пресування	-	-	655	0.16
TiC/ Ti-6Al- 4V	10	Холодне + гаряче пресування	-	792	799	1.1
TiC/ Ti-6Al- 4V	20	Холодне + гаряче пресування	139	943	959	0.3
TiB ₂ /TiAl	7.5	Екзотермічн а дисперсія	-	793	862	0.5
Ti-6Al-4V	0	ІМ	110	923	1000	10
TiB/Ti-6Al- 4V	3.1	ІМ	124	986	1076	10
Ti-6Al-4V	0	RSP	110	930	986	11
TiB/Ti-6Al- 4V	3.1	RSP	121	1000	1107	7
Ti-6Al-4V	0	Вакуумне гаряче пресування	120	-	890	-
Si/ Ti-6Al-4V	35-40	Вакуумне гаряче пресування	225	-	820	-
B ₄ C/Ti-6Al- 4V	35-40	Вакуумне гаряче пресування	205	-	1055	-

Порошок титану завжди містить деякі домішки (наприклад, кисню, марганцю, хлору, азоту, заліза, кремнію, магнію і т.д.), що може впливати на якість кінцевого продукту. У світлі вищевикладеного, альтернативним джерелом для Ti-матриці може бути гідрид титану (TiH_2), який можна отримати з мінімальною кількістю домішок і високою дисперсністю [70]. Під час спікання гідрид титану перетворюється в додатково очищений воднем титан, що дає можливість отримати кінцевий продукт вищої якості.

При створенні ТМК з оптимальними властивостями існують особливі вимоги, які мають бути виконані. Такі вимоги включають в себе високу твердість, теплостійкість, термодинамічну стабільність титану і титанових сплавів при температурі спікання, нерозчинність в титановій матриці армуючої фази (мінімум взаємної розчинності) і стабільну кристалографічну матрицю [70, 71, 119, 120]. Слід зазначити, що ефективність дискретно-армованих ТМК залежить від щільності, модуля пружності та межі міцності на розтяг армуючих фаз [71].

Хімічна стабільність і сумісність до армування, матричних матеріалів, є дуже важлива, як під час виготовлення, так і для кінцевого застосування виробу, так як відсутність сумісності може призвести до порушення зчеплення волокон та матриці [68, 71].

Крім того, відсутність стабільності другої фази може привести до утворення небажаних міжфазних продуктів. Тому обидва випадки можуть привести до передчасного виходу з ладу виробів, отриманих з таких матеріалів під час експлуатації [68, 71]. Крім того, різниця між коефіцієнтами теплового розширення волокон і матриці повинні бути зведені до мінімуму, щоб мінімізувати накопичення деформації, особливо для композитів, які будуть піддаватися впливу термоциклювання [71]. Деякі властивості кераміки, що використовується для ТМК, наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 - Властивості деяких керамічних добавок, що використовуються в ТМК [71]

Кераміка	Густина, г/см ³	Темпера-тура плавлення, К	Теплопровідність, Дж · см ⁻² · с ⁻¹ · К ⁻¹	Коефіцієнт теплового розширення, 10 ⁻⁶ · °С ⁻¹	Коефіцієнт Пуассона	Межа пластичності, МПа	Міцність на розрив, МПа
B ₄ C	2.51	2720	0.273-0.290	4.78 (25-500 ⁰ С)	0.207	445	158 (980 ⁰ С)
TiB	4,56	-	-	7.15-11.32 (20-1380 ⁰ С)	0.11 і 0.16	427 і 371	-
TiB ₂	4.52	3253	0.244-0.260	4.6-8.1	0.09-0.28	500	129
TiC	4.99	3433	0.172-0.311	6.52-7.15 (25-500 ⁰ С)	0.188	440	120 (1000 ⁰ С)
SiC	3.19	2970	0.168	4.63 (25-500 ⁰ С)	0.183-0.192	430	-
ZrB ₂	6.09	3373	0.231-0.244	5.69 (25-500 ⁰ С)	0.144	503	201

При виготовленні ТМК зміцнюючою фазою можуть виступати: SiC, TiC, TiB₂, Al₂O₃, TiN, Si₃N₄, TiB, Nd₂O₃, Y₂O₃, B₄C та ін. [69, 72]. Серед цих добавок, моноборид титану є найкращою армуючою добавкою для ТМК (табл. 1.1), що пов'язано з його хімічною сумісністю з Ti, фізичними і механічними властивостями (наприклад, високий модуль пружності) з коефіцієнтом лінійного теплового розширення, що є приблизно такий же, як у титану і титанових сплавів [70, 72, 73, 120, 121]. Аналогічним чином, TiC, згідно табл. 1.2, є потенційно вдалою добавкою для ТМК, завдяки високій твердості, високому модулю пружності і міцності на згин [66, 70, 72] тому, композити з TiB і TiC, в якості армуючих добавок, є вдалим поєднанням з відмінними механічними властивостями, високою зносостійкістю, корозійною стійкістю і т.п.

Порошок B₄C являється перспективним армуючим керамічним матеріалом для ТМК, насамперед, як джерело частинок TiB, TiB₂ і TiC [74, 68, 75]. Такий композит буде підходити для деталей, що вимагають підвищеної твердості, зносо- і корозійностійкості [67].

1.5.1 Сполуки бору в якості армуючої фази для ТМК

Існують три сполуки бору в системі Ti-B (рис. 1.3). Це TiB, Ti₃B₄ і TiB₂ [76]. Виходячи з фазової діаграми (рис. 1.3), рівноважні фази системи титан-бор поділяються на:

- 1) Тверді розчини – високотемпературна ОЦК β -Ti, низькотемпературна ГЦП α -Ti і ромбоєдрична β -B.
- 2) Інтерметаліди – TiB, TiB₂ та Ti₃B₄ (утворюється тільки у вузькому діапазоні температур).

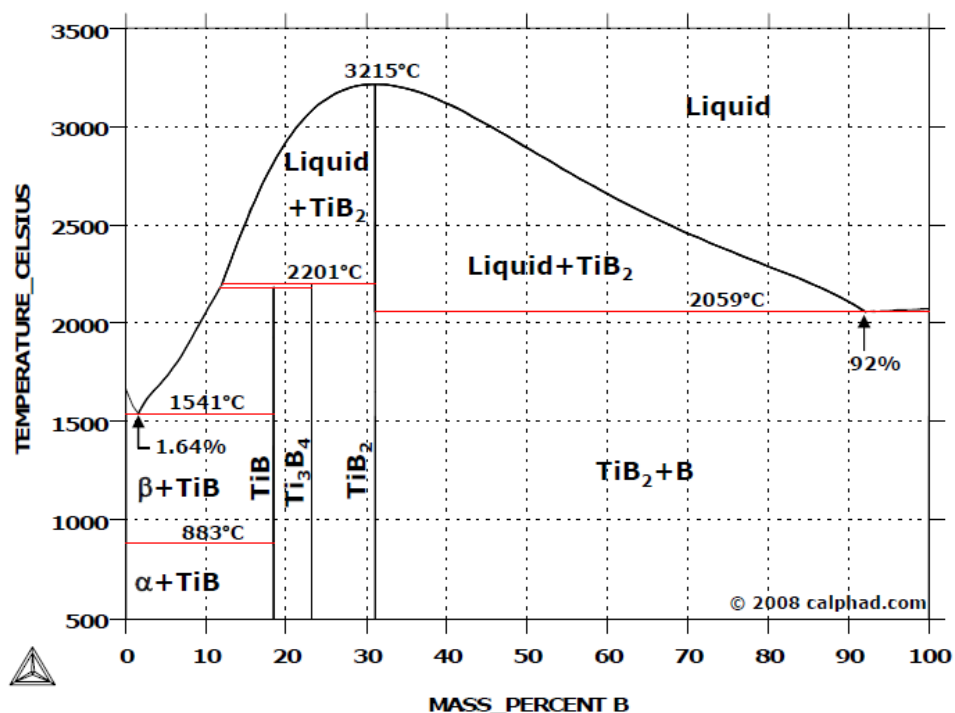


Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи Ti-B [77]

Відповідно до рис. 1.3, технічно важливою частиною бінарної системи Ti-B є евтектичний склад (рідина \rightarrow β -Ti + TiB) при 1541°C і 1,64 мас. % B. TiB має тенденцію швидко відокремлюватись по границям зерен і бор слабо розчиняється з розчинністю менш, ніж 1% у високотемпературній ОЦК (β -Ti) і низькотемпературній ГПУ (α -Ti) області.

Міцність і жорсткість сплавів на основі титану може бути підвищена шляхом осадження TiB як інтерметалідної фази. Проте, пластичність і в'язкість руйнування зберігаються тільки якщо кількість бору менше лінії евтектики. Важливо підкреслити, що точка евтектики може значно

переміститись, якщо додавати інші легуючі елементи. Натепер, успішно застосовують боридне зміцнення порошкового матеріалу $XDTiAl$, а також карбідно-боридне зміцнення литого сплаву $Ti-6Al-4V$, для поліпшення механічних властивостей. Бор вводять в якості самостійної легуючої добавки в кількості 0,1-1,5 мас. % для підвищення пружних властивостей багатокomпонентних титанових сплавів системи $Ti-Al-Sn-V-Cr-Mo$. В якості рафінуючої добавки (0,02-0,2 ат. %) бор широко використовується при виплавці багатьох титанових сплавів [74-76, 125-128].

1.5.1.1 Моноборид титану (TiB)

Оскільки Ti і TiB знаходяться в рівновазі, то їх поєднання в якості композиту є досить перспективним [76,77]. TiB утворюється по перитектоїдній реакції під час затвердіння, але фаза утворюється відносно грубою і часто містить закриті пори. При контактному насиченні титанових сплавів з аморфного бору у вакуумі 1 Па на структурно-фазовий стан та характеристики приповерхневих шарів титанових сплавів, показали, що при температурах насичення 800 та 850 °C на поверхні титанових сплавів формується плівка монобориду титану TiB , а при температурах 900 та 950 °C – двофазна боридна плівка складу $TiB+TiB_2$. Присутність у боридній плівці диборидної фази TiB_2 забезпечує високу поверхневу мікротвердість титановим сплавам, проте сприяє суттєвому зменшенню глибини зміцненого шару[78,129]. TiB має високу твердість, жорсткість і сильний $Ti-B$ ковалентний зв'язок. Інші переваги TiB в порівнянні з іншими сполуками титану, такими як TiC , TiN , Ti_3Si_5 і TiB_2 є формування довгих монокристалічних вусів в титановій матриці. Це підвищує жорсткість і міцність композиційних матеріалів. В таблиці 1.3 перераховані деякі властивостей титану та його композитів, відповідно до проведених досліджень [77, 79, 70, 80, 76, 81].

Таблиця 1.3 - Властивості титану та його композитів [76]

Властивість	Ti	TiB	TiB ₂	TiC	TiN
Густина, г/см ³	4,57	4,56	4,52	4,92	5,43
Модуль пружності, ГПа	110	371	540	450	390
Коеф. термічного розширення, К ⁻¹	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$7,15 \cdot 10^{-6}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$7,95 \cdot 10^{-6}$	$9,35 \cdot 10^{-6}$
HV, ГПа	150	1800	2200	3200	2300
Температура плавлення/ розкладання, °C	1668	2200	2970	3054	3220

1.5.1.2 Диборид титану (TiB₂)

Диборид титану - це керамічний матеріал з ковалентним типом зв'язку та відмінними властивостями, такими як висока твердість, висока температура плавлення, висока хімічна стабільність, тепло- і електропровідність. Крім того, TiB₂ має малий кут змочування і чинить опір розплавленим металам і галогенідам [82, 83]. Іноді TiB₂ розглядають як найкращу армуючу добавку до титану, що пов'язано з відносно високими значеннями температури плавлення, модуля пружності і твердості (табл. 1.3), але можливість утворення TiB і T₃B₄ на границях Ti-TiB₂, як відомо, не дасть потрібних результатів [76]. TiB₂ цікавий для виготовлення зносостійких компонентів в аерокосмічній техніці і ріжучого інструменту [84]. Проте низька механічна міцність, ударостійкість і помірне окиснення також обмежує їх використання [82].

1.5.1.3 Карбід титану (TiC)

Карбід титану, є вогнетривким керамічним матеріалом. Він має високу питому міцність і питомий модуль пружності (серед перехідних карбідів), високу температуру плавлення, високу теплопровідність, низький електроопір стійкість до агресивних середовищ і до абразивного зношування [85]. TiC має ГЦК ґратку, де атоми титану розташовані в вузлах ґратки, а атоми вуглецю знаходяться не у вузлах ґратки, як у звичайних хімічних з'єднань, а між атомами металу, як у твердих розчинів впровадження [86]. У зв'язку з

високими фізико-механічними властивостями, які має TiC, він широко використовується в якості армуючої добавки в титанових композитах [87-93]. Спершу, ТМК отримані з включеннями TiC, були виготовлені з використанням або порошкової металургії, або методами лиття з частинок TiC, безпосередньо впроваджених у твердих або рідких матрицях. На рисунку 1.4 представлена фазова діаграма Ti-C.

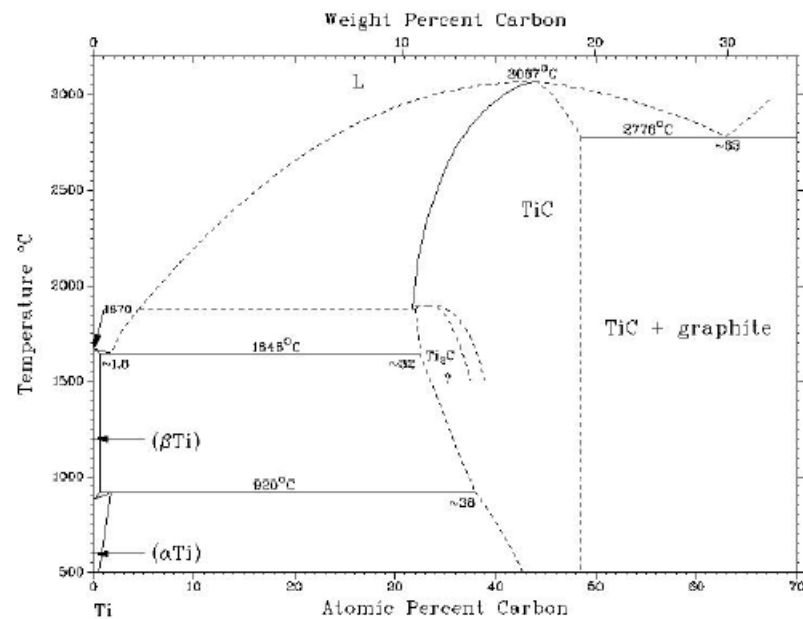


Рисунок 1.4 - Діаграма стану Ti-C [86]

1.5.1.4 Композит В₄С-Ti

В сучасному матеріалознавстві особливо цікавими є боридо- та карбідомісткі керамічні матеріали, унікальні фізико-механічні властивості яких вже зараз обумовлюють застосування їх в багатьох галузях машинобудування. Так, велика мікротвердість дає змогу використовувати ці матеріали для обробки та різання металів та гірських порід; високі значення модулів Юнга, порівняно мала густина та деякі особливості руйнування роблять можливим створення елементів керамічної броні; високі температура плавлення, жаро- та корозійностійкість зумовлюють можливість їхнього використання для роботи в екстремальних умовах. Але кераміка крихка і маломіцна, що не дозволяє виготовляти конструкційні елементи з малою площею поперечного перетину. Підвищення міцності таких матеріалів може

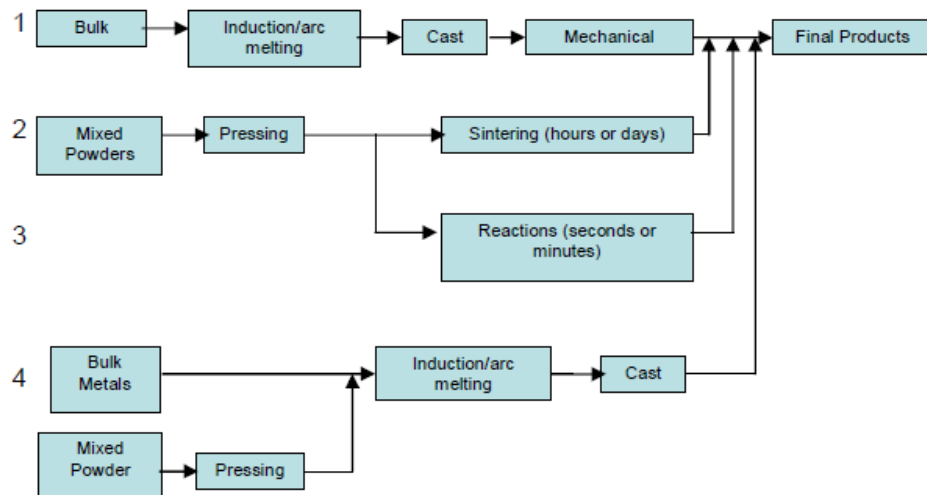
досягатися за рахунок введення в них пластичної фази, за рахунок збільшення ефективної енергії руйнування шляхом подрібнення зерна, створенням внутрішніх стискаючих напружень на шляху пересування тріщини, армування волокнами, тощо. Із всіх відомих методів зміцнення крихких керамічних матеріалів, тільки армування керамічними волокнами дає змогу значно підвищити міцність та в'язкість руйнування, при збереженні рівня твердості, та жорсткості. Карбід бору є досить перспективним матеріалом для різноманітних застосувань, що вимагають підвищеної твердості, зносу і корозії [94,134]. Застосовується B_4C в різних матеріалах за рахунок своїх властивостей, таких як висока твердість, висока зносостійкість, висока температура плавлення (табл. 1.2), висока хімічна інертність, висока теплопровідність [95]. Цей матеріал, як відомо, третій за твердістю після алмазу і кубічного нітриду бору [95]. B_4C в теперішній час знаходить застосування в атомній промисловості і високотемпературних термоелектричних перетворювачах, але є обмеження на його широке промислове застосування через низьку міцність (близько 200-400 МПа) та низьку в'язкість руйнування ($2-3 \text{ МПа/м}^{1/2}$) [95], а також погану здатність до спікання через низький коефіцієнт самодифузії [96, 97]. Теперішні дослідження фокусуються здебільшого на використанні порошків Ti і B_4C у виробництві в якості ТМК за рахунок унікальних властивостей, які проявляються при армуванні ТМК частинками TiB і TiC, і можливості армування одночасною реакцією порошків B_4C і Ti [74].

1.6 Способи отримання ТМК

Методи отримання ТМК мають бути економічно доцільними і технологічно простими, що дасть змогу отримати композит з наперед заданими властивостями [68].

Як правило, для отримання ТМК використовують високотемпературний синтез (СВС), механічне плавлення, методи порошкової металургії (ПМ), швидку обробку закристалізованого порошку (RSP), реактивне гаряче пресування (RHP), лиття і реакції типу рідина-рідина,

рідина-тверде тіло або реакції твердих матеріалів [69]. Серед цих доступних технологій для виробництва ТМК, процеси кристалізації є більш привабливими через їх простоту, гнучкість і економічність [82]. На рис. 1.5 представлено схематичне уявлення про різні шляхи виробництва ТМК.



1 - звичайна плавка;

2 - методом порошкової металургії;

3 - СВС;

4 - СВС+плавка

Рисунок 1.5 - Схематичне представлення чотирьох методів отримання титан-матричних композитів [68]

1.7 Властивості титан-матричних композитів

Однорідність в ТМК є дуже важливою, що пов'язано з виробництвом відповідальних деталей для автомобільної і авіаційної промисловості [98]. Рівномірний розподіл включень в ТМК є дуже важливим для забезпечення ефективності композиту в цілому, в той час як нерівномірний розподіл може призвести до більш низької пластичності, міцності і в'язкості композитів. Дрібні керамічні частинки, які рівномірно розподілені в Ті матриці, призводять до значного підвищення жорсткості, повзучості і зносостійкості композиту.

Тим не менш, відповідно до таблиці 1.4, пластичність ТМК значно знижується зі збільшенням вмісту армуючих волокон і очевидно, що

волокнисті кристаліти TiB мають набагато більшу зміцнюючу дію на титанову матрицю, ніж включення TiC.

Таблиця 1.4 - Механічні властивості при розтягу ТМК [98, 48]

Матеріал	Межа міцності на розтяг, МПа	Межа текучості, МПа	Відносне видовження, %	Модуль Юнга, ГПа
Ti	467	393	20,7	109
10 об.% TiC/Ti	697	651	3,7	-
5 об.% TiB/Ti	787	639	12,5	121
10 об.% TiB/Ti	902	706	5,6	131
15 об.% TiB/Ti	903	842	0,4	139
15 об.% (TiB + TiC)/Ti	757	690	2	-
25 об.% (TiB + TiC)/Ti	680	635	<0,2	-
10 об.% (TiB + TiC)/Ti	817	-	0,55	140
25 об.% (TiB + TiC)/Ti	635	471	1,2	-

На рисунку 1.6 представлена залежність, що показує зміну межі плинності з підвищенням температури для титану та його композитів на швидкостях деформації $7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$. Міцність композиційного матеріалу значно вища, ніж у неармованого титану при температурах в діапазоні від 623 до 923 К. Автори також показали, що міцність композиту (TiB+TiC)/Ti отриманого з системи Ti-V₄C є значно вища, ніж у композиту TiB/Ti, отриманого з системи Ti-TiB₂ [99-103].

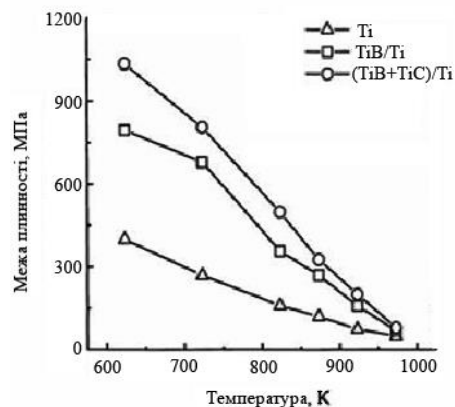


Рисунок 1.6 - Зміна межі плинності зі збільшенням температури (склад композитів 15 об.% TiB/Ti і 15 об.% (TiB+TiC)/Ti та неармований Ti [99]).

1.8 Гідрид титану, як основа для отримання ТМК

Гідрид Титану (TiH_2) - це хімічна сполука титану та водню. На вигляд нагадує сріблястий метал, але дуже крихкий. Використовується у хімічній промисловості, як відновник для отримання рідкоземельних металів та розкислювач сплавів, в піротехніці, в лабораторії, як джерело водню та високочистого титану. Також використовується в якості піноутворювача для отримання пінометалів. Перспективним є використання гідриду титану для акумуляції водню, для двигунів внутрішнього згорання.

Використання TiH_2 дозволяє якісно впливати на хімічний склад готового виробу, оскільки чистота матеріалу залежить від чистоти вихідного порошку та методу отримання матеріалу. Переваги використання гідриду титану полягають в тому, що при температурі приблизно $450^\circ C$ гідрид починає розкладається на титан та атомарний водень: $TiH_2 \leftrightarrow Ti + H_2$, який знаходиться в активованому стані, що підвищує його хімічну активність та сприяє кращій хімічній взаємодії водню з домішками, які містяться в вихідному порошку TiH_2 , що доведено за допомогою термодинамічних розрахунків. Це проявляється в таких хімічних реакціях, як відновлення оксидів металів, завдяки очищенню поверхні частинок і покращенню масопереносу між ними, підвищенню дифузійних процесів, інтенсифікації заліковування пор і відповідно підвищенні щільності [104]. Після своєї корисної дії водень повністю видаляється при нагріванні до високих температур в вакуумі, не прирводячи до погіршення кінцевих механічних властивостей. TiH_2 є досить крихким матеріалом, з низькою міцністю (250 МПа), тому добре подрібнюється порівняно з чистим.

При нагріванні гідрид титану розпадається, перетворюючись на α або β – титан в залежності від умов нагрівання (рис. 1.7). Вихід водню з матеріалу супроводжується значним зменшенням лінійних розмірів зразка. Ці об'ємні ефекти ведуть до розтріскування часток, збільшення їх питомої поверхні і утворення великої кількості дефектів кристалічної структури. Внаслідок цих

процесів, титанова матриця знаходиться в активованому стані, що забезпечує значне прискорення дифузійного масопереносу.

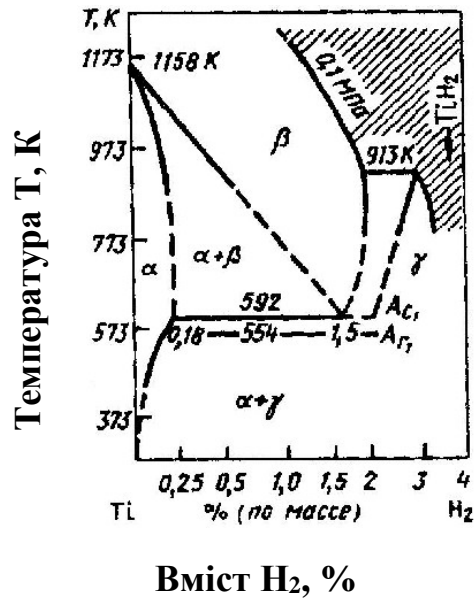


Рисунок 1.7 – Діаграма стану Ti-H [104]

Подальше підвищення температури до 420 °С призводить до видалення водню з системи і перетворення гідриду титану в α -фазу. Вище 882 °С α -фаза перетворюється в β -фазу, а при температурі 600-1100 °С відбувається відновлення оксидів добавками розчинників домішок, які є більш легкоплавкими і активно розчиняють у собі домішки, а саме: адсорбовані і хемосорбовані домішки кисню, азоту вуглецю, водню, парів води, що знаходяться на поверхні частинок, при цьому вони дифундують по порам до поверхні зразка, активуючи тим самим процес спікання.

1.9 Вплив ультразвуку на процеси спікання

Основні проблеми сучасної технології спікання - забезпечення достатньою щільності при помірних температурах і тривалості спікання, отримання високої міцності та інших фізико-механічних властивостей спечених виробів. Це досягається, як правило, активацією спікання. Існуючі методи активації процесів спікання - введення легуючих присадок, дисоціація гідридів, відновлення оксидів і галогенідів, циклічне спікання, спікання під тиском і т.п. - технологічно достатньо складні і, хоча не вимагають занадто високих температур, як правило, забруднюють домішками спечений виріб.

Оскільки інтенсивність і повнота спікання залежать головним чином від коефіцієнта дифузії атомів і щільності дислокацій, метою кожного методу активування є підвищення цих параметрів. Застосування будь-яких додаткових методів призводить до того, що в матеріалі в процесі спікання може виникати надлишкова концентрація вакансій. При цьому джерело надлишкових вакансій повинно діяти при спіканні тривалий час, так як нерівноважні вакансії при підвищених температурах, зникають за короткий період. В ідеальному випадку для правильного вибору методу активації необхідно знати лімітуючий механізм при спіканні даного матеріалу.

Так, якщо спікання матеріалу в обраному режимі відбувається за рахунок об'ємної дифузійної або дислокаційної повзучості, найбільший вплив може надати застосування методів, що збільшують концентрацію нерівноважних дефектів в об'ємі частинки порошку. Застосування методів, що підвищують активність поверхневих шарів частинок, в даному випадку буде грати меншу роль. Таким чином, з молекулярної точки зору, способи активації можуть бути розділені на методи, що активують поверхневі або об'ємні процеси при спіканні. Природно, що найбільш практично цінними методами, що активують процес спікання слід вважати такі, при яких не вносяться додаткових забруднення і не потрібна занадто висока температура. Внаслідок цього, за останні роки все ширше застосовують технологічні прийоми накладання ультразвукових коливань при спіканні [105].

В роботі [106] досліджено також спікання зразків при 600, 700 та 800°C з 30-хвилинною витримкою з накладанням ультразвуку і додатковим підігрівом електричним струмом. Після спікання дослідили усадку, пористість, твердість. Результати показали, що спікання з ультразвуковими коливаннями протікає інтенсивніше, ніж при звичайному спіканні чи підігріві електричним струмом. Твердість також вище у випадку накладання ультразвукових коливань. Ці дані свідчать про те, що в процесі озвучування крім підвищення температури на зразки впливає додатковий фактор, а саме - зміцнення через блокування руху дислокацій. Таким чином, можна

припустити, що головними факторами, що обумовлюють активацію спікання двохкомпонентних металокерамічних сумішей в ультразвуковому полі є: загальне і локальне підвищення температури при накладанні ультразвукової енергії; рух і взаємодія дислокацій під дією ультразвукових напружень, що призводять до утворення вакансій, збільшення концентрацій яких призводить до пришвидшення дифузійних процесів [105, 106].

1.10 Висновки та постановка завдання досліджень

Основними методами отримання виробів із титанових сплавів є спікання порошків попередньо виплавлених сплавів та синтез сплавів з використанням сумішей порошків титану з додаванням легуючих добавок у вигляді порошків 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. Тому робиться висновок про доцільність вивчення добавок бору, бориду титану та карбиду 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.

РОЗДІЛ 2

ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Відповідно до мети і основних завдань досліджень, методична послідовність виконання роботи полягала у наступному:

- 1. Здійснення процесів подрібнення та дослідження формуємості порошку TiH_2 в залежності від дисперсності.*
- 2. Здійснення процесів спікання пресовок з порошку TiH_2 і боромістких сполук та дослідження формування їх структури.*
- 3. Здійснення процесів по дослідженню впливу фізичних та хімічних методів активації спікання на формування структури та властивостей спечених пресовок.*
- 4. Визначення взаємозв'язку структури з властивостями спечених пресовок із TiH_2 та боромістких сполук.*
- 5. Здійснення процесів по визначенню фізико-механічних властивостей отриманих композитів.*

2.1 Вихідні матеріали та методи дослідження технологічних процесів

Як вихідний застосовувався порошок гідриду титану губчатого (отриманого наводненням титанової губки) Запорізького титано-магнієвого комбінату. Порошок гідриду титану мав кристалічну структуру ГЦК ґратки з вмістом водню 4% (мас.). Для отримання композиційного матеріалу використовувалися порошки аморфного бору чистотою вище 98,9% з питомою поверхнею 7 м²/г, виробництва Дослідного заводу «Реактивелектрон» НАН України (Донецьк), диборид титану Донецького заводу хімреактивів (ТУ 6-09-03-7-75), чистотою 98%, дисперсністю 10-15 мкм та карбід бору (ТУ 24.1-00222226-047:2005), зернистістю F1500 (B_4C – 95 %, $Воб$ – 76%, B_2O_3 – 0,2 %).

Хімічний склад вихідних матеріалів визначали за допомогою рентгено-спектрального аналізу.

2.2 Приготування зразків для термічних операцій

У вихідному стані порошок TiH_2 є неоднорідним по гранулометричному складу. Розмір частинок порошку змінювався в межах від 100 мкм до декількох сотень мікрометрів. Тому, спершу проводилось подрібнення порошку в титановому планетарному млині з використанням титанових кульок (для запобігання забруднення небажаними домішками). Розмел проводився протягом 5-ти хвилин в середовищі етилового спирту з метою інтенсифікації процесу, оскільки спирт виступає в ролі поверхнево-активної речовини, не допускає контакту порошку з газами та запобігає samozapalюванню порошку й окисненню його поверхні.

Дана операція була проведена з метою подрібнення конгломерату гідриду титану, збільшення фракційного складу порошку, що дозволяє при пресуванні отримати вищу вихідну щільність пресовки, підвищення активності порошку, за рахунок збільшення кількості дефектів в кристалічній решітці, і зменшення розміру частинки – це також забезпечує кращий процес очищення титану від водню, домішок, та інтенсифікує процес спікання. Разом з усіма цими вищезазначеними факторами, подрібнення в планетарному млині проходить швидко, що знижує час подрібнення.

Дозування TiH_2 , В та TiB_2 проводилось на лабораторних вагах. У випадку приготування суміші для спікання композиційного матеріалу після дозування використовувалась операція змішування та одночасного подрібнення в титановому планетарному млині. Розрахунок наважки проводився за формулою:

$$G=V*p_k(1-П)*K, \quad (2.1)$$

де G - маса порошку (гр);

V – об'єм пресовки (см³);

p_k - густина компактного матеріалу (гр/см³);

П - пористість пресовки;

K - коефіцієнт (K=1.01).

Об'єм пресовки визначається за формулою:

$$V=\pi*h*d^2/4, \quad (2.2)$$

де h - довжина пресовки (см);

d - діаметр пресовки (см).

2.3 Пресування порошків

Пресовки, які спікалися в електронно-променевої установці “ЭЛА-6” та у вакуумній печі, представляють собою циліндри діаметром 10 мм і висотою 10 мм, для індукційного спікання готувалися пресовки з розмірами в діаметрі 10 мм і висотою 30 мм . Ці пресовки було отримано в розбірній прес-формі, яка представляє собою трьохсекційну розбірну конусоподібну матрицю, що обтискається бандажем з отвором конічної форми. Дана конструкція прес-форми дозволяє проводити процес вилучення пресовки з прес-форми не випресовуванням (витиснення пресовки з прес-форми за допомогою пуансону), а звичайним вилученням матриці з бандажу і розбиранням секцій. Ця технологія пресування дозволяє уникнути тертя частинок порошку об стінки матриці, що виникає при русі пресовки в результаті дії бокового тиску. Дані явища мають значний негативний вплив на міцність зв'язку між частинками в пресовці, оскільки зчеплення порошинок сильно порушується при видаленні пресовки із прес-форми. Тому, саме така конструкція прес-форми дозволяє позбавитись тертя між пресовкою і матрицею та зменшити тиск пресування.

2.4 Спікання порошкових пресовок

Спікання попередньо спресованих пресовок гідриду титану фракції <50 мкм проводилося трьома способами:

- радіаційним (в вакуумній камерній печі шахтного типу “СШВЭ”);
- електронно-променевим (в електронно-променевої установці “ЭЛА-6”);
- індукційним (в установці “Кристал 106”).

Пористість зразків після спікання визначалася методом гідростатичного зважування.

2.4.1 Радіаційне спікання

Процес спікання проводиться в вакуумній камерній печі шахтного типу “СШВЭ”, де нагрів проходить за допомогою випромінювання тепла. При проходженні струму через елементи з великим електричним опором (нагрівники), електрична енергія перетворюється в теплову та передається тілу, що нагрівається в основному за рахунок випромінювання та кондуктивної теплопровідності в контакті виріб-нагрівник. Зразки з гідриду титану знаходились в печі в титановому стакані накритому кришкою з титану. Спікання проводилося у вакуумі ($5 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст) за режимом, наведеним на рис. 2.1. Спочатку відбувалося повільне підвищення температури (кожні 10-15 хв. на $\approx 80-100$ °С) до 580 °С з наступною витримкою 1 год (для видалення водню). Потім температура підвищувалася з такою ж швидкістю (8-10 °С/хв) до 1350 °С і, при цій температурі, зразки спікалися протягом 30 хв.

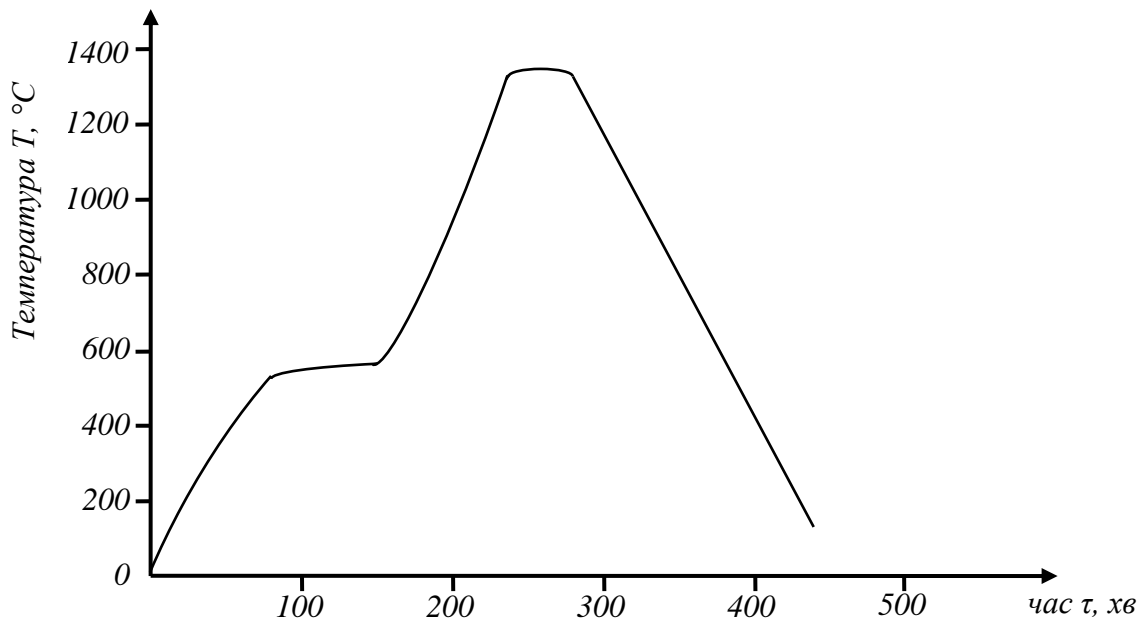


Рисунок 2.1 – Температурний режим спікання пресовок в вакуумній печі

2.4.2 Електронно-променеве спікання

Спікання проводилося в електронно-променевій установці «ЭЛА-6» ($P = 1 \cdot 10^5$ мм.рт.ст.) з поступовим нагрівом до $T \approx 500 \div 550$ °С зі швидкістю 50 град/хв, витримкою 10 хвилин з метою поступового видалення атомарного водню при розкладанні TiH_2 , потім до 1350°С нагрів проходив зі швидкістю 300 град/хв. Час витримки складав від 3 до 10 хвилин. Перед кожним спіканням проводилося нагрівання до температури плавлення та часткове випаровування титанової заготовки з метою очищення камери від залишкових газів, які прореагували з парами та розплавленим титаном.

Суть цього методу спікання полягала в тому, що пресовку з гідриду титану, поміщену в вакуумну камеру з електронною гарматою, нагрівають до температури приблизно 1350° С за допомогою направленого, прискореного і зфокусованого потоку електронів, енергія якого перетворювалась в теплову енергію та розігрівала матеріал завдяки уповільненню електронів в масі тіла.

Цей метод спікання порівняно з іншими традиційними методами спікання, такими як спікання в радіаційних печах, має значні переваги:

- високий коефіцієнт корисної дії (ККД) він досягає 95%;
- можливість тонко корегувати температуру пресовки;
- швидке та легке керування електронним променем та можливість повної автоматизації процесу.

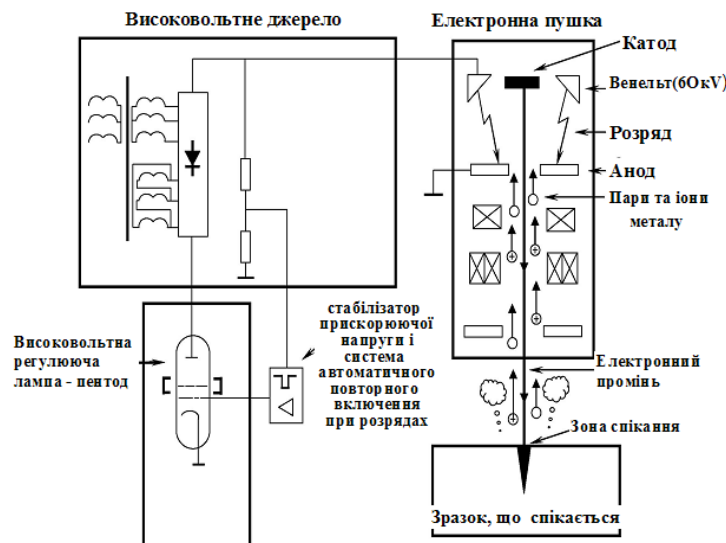


Рисунок 2.2 – Принципова схема «ЭЛА-6»

2.4.3 Індукційне спікання

Спікання проводилося в установці "Кристал 106". Пресовку з TiH_2 , поміщену в камеру, герметизують і вакумують (до 10 Па). Після чого проводять процес спікання матеріалу з подальшим його оплавленням під дією електромагнітного поля, що наводиться індуктором, з одночасним переміщення індуктора вздовж заготовки зі швидкістю 2 мм/хв. В цей час у вихідній заготовці починають протікати процеси твердофазного спікання та розпаду TiH_2 на чистий Ti і атомарний водень. З подальшим підвищенням температури та появою рідкої фази проходять процеси інтенсивного ущільнення та утворення зони розплаву. Це сприяє переміщенню й видаленню домішок з зони розплаву в глиб зони інтенсивного ущільнення по порах і порових каналах.

Але в зв'язку з інтенсивним виділенням водню і, в результаті цього, виникненням короткого замикання між індуктором та зразком, було проведено попереднє спікання в вакуумній шахтній печі з метою дегазації зразків. Температура спікання становила $800^{\circ}C$, витримка 1 год, швидкість нагріву становила $10-12^{\circ}C/хв$. При цьому зразки знаходились в титановому стакані, накритому кришкою з титану.

2.5 Дослідження мікроструктури та хімічного складу спеченого титану та його композитів

Дослідження мікроструктури отриманих сплавів проводилося на оптичному мікроскопі NEORHOT 21 та на растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Крім мікроструктури, досліджувався і хімічний склад методом мікрорентгеноспектрального аналізу. Кількісний фазовий аналіз, морфологія фазових складових, пористість зразків вивчалась за допомогою програми Seo Image Lab.

Визначення хімічного складу початкової сировини TiH_2 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) зі сталей і сплавів та ін. матеріалів неруйнівним методом рентгенофлуоресцентного аналізу.

2.6 Рентгеноструктурні дослідження та визначення залишкових напружень

Для дослідження фазового складу сплавів застосовували дифрактометр RIGAKU ULTIMA-3M. В рентгенографічних дослідженнях використовувались $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ – випромінення ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 0,154187$ нм), графітовий монохроматор, методика “ θ - 2θ ” (крок пересування детектора $0,02^\circ$). Дифрактограми обробляли з використанням пакету програм RIR та Ріетвельда.

Також в ході дослідів було використано дифрактометр для визначення залишкових напружень у сплавах дифрактометричним методом, за допомогою методу $\sin^2\psi$.

2.7 Дослідження механічних і мікромеханічних властивостей

Вимірювання твердості спеченого TiN_2 за методом Брінелля проводили кулястим індикатором з діаметром 10 мм і витримкою 6 секунд. Число твердості за Брінеллем виражається відношенням заданого навантаження P , кгс, до площі поверхні сферичного відбитка F , мм^2 , і може бути визначено за формулою:

$$HB = \frac{2P}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (2.3)$$

Дослідження мікротвердості проводилося по методу Вікерса на приладі ПМТ-3. Дослідження проводилися шляхом вдавлювання стандартної 136-градусної алмазної піраміди з квадратною основою і навантаженням 40 г. Час витримки під навантаженням складав 10 с.

Мікротвердість визначалась за формулою:

$$H_\mu = 1,854P/d^2 \quad (2.4)$$

Перевага даного способу в тому, що можна вимірювати твердість будь-яких матеріалів, тонкі вироби, поверхневі шари, висока точність і чутливість методу. В таблиці 2.1 показано рекомендовані навантаження (сили) при випробуванні на мікротвердість з використанням індентора Віккерса.

Таблиця 2.1 - Рекомендовані навантаження при випробуванні на мікротвердість з використанням індентора Віккерса

HV	HV 0,02	HV 0,04	HV 0,06	HV 0,08	HV 0,1
F,Н	0,196	0,394	0,588	0,784	0,981
F,кгс	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10

Внаслідок пружно-пластичного характеру деформації в зоні контакту «індентер-зразок» спостерігається порушення закону подібності. Під час вимірювання мікротвердості при малих навантаженнях це призводить до виникнення залежності мікротвердості від навантаження (рис. 2.3).

Найбільш достовірні значення мікротвердості можуть бути визначені тоді, коли навантаження на індентор буде відповідати умові $F \geq F_c$. Тому, порівняння матеріалів за мікротвердістю проводилося під навантаженням вищим за критичне, при застосуванні якого залежність результатів є слабкою [107]. Тому, використовували навантаження на індентор 0,04 кгс (0,394Н).

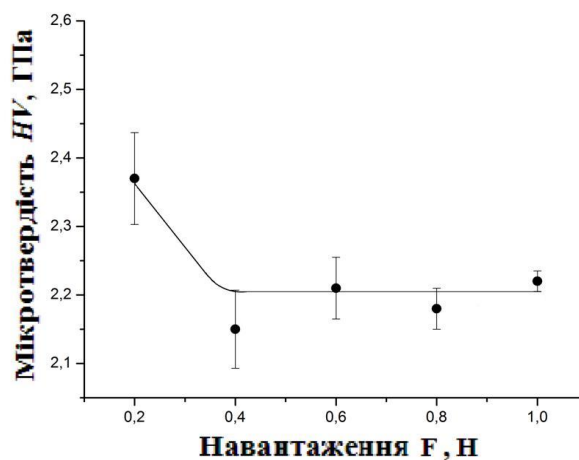


Рисунок 2.3 - Залежність значення мікротвердості від навантаження на індентор при випробуванні зразків титанового композиту

Для дослідження фізико-механічних властивостей поверхневих шарів спечених пресовок TiH_2 методом безперервного вдавлювання індентора використовувався прилад «Микрон-гамма», який призначений для дослідження фізико-механічних властивостей поверхневих шарів матеріалу методами безперервного вдавлювання індентора, сканування, металографії та топографії [108].

Цей метод заснований на автоматичній реєстрації, в процесі випробувань навантаження (P) на індентор і глибини (h) його впровадження в поверхню випробуваного матеріалу, у вигляді діаграми $P = f(h)$. Розшифровка такої діаграми дозволяє отримувати не тільки більш широку, але також і принципово нову, порівняно зі стандартним методом випробувань на мікротвердість, інформацію. Метод дозволяє фіксувати цінну інформацію про сам процес вдавлювання індентора, враховуючи процеси, що відбуваються внаслідок релаксації напружень, формозміни матеріалу під індентором в процесі вдавлювання, при витримці під навантаженням, при навантаженні та т.п. [108].

Метод безперервного вдавлювання дозволяє:

- проводити випробування на мікротвердість в діапазоні малих і надмалих навантажень;
- вивчати особливості мікродеформації матеріалів з кінетики впровадження індентора;
- реєструвати мікроповзучість матеріалів;
- вимірювати градієнт властивостей по глибині впровадження;
- відчувати матеріали з поганою здатністю до деформації (зокрема полімерні матеріали), а також матеріали, у яких відбиток сильно змінює розміри після зняття навантаження;
- вимірювати крихкість матеріалів по діаграмі впровадження;
- вимірювати пружність матеріалів.

По суті діаграма являє собою роботу витрачену індентором на подолання опору матеріалу (площа під кривою навантаження S_1) і роботу

витрачену матеріалом на відновлення своїх властивостей (площа під кривою розвантаження S_2) (рис. 2.4).

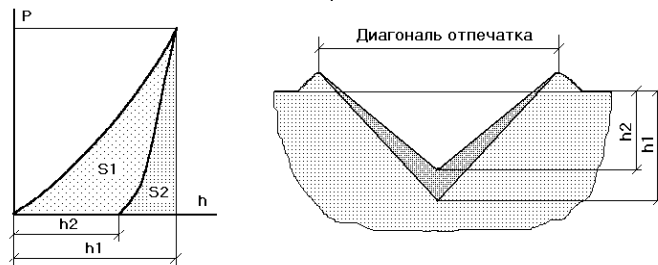


Рисунок 2.4 – Діаграма навантаження і перетин відбитка.

Для **випробувань на розтяг** зразки були виготовлені згідно з ГОСТ 18227-98.

Дослідження структурних змін деформованого матеріалу. За допомогою апаратно-програмного комплексу (на базі персонального комп'ютера), створеного в інституті проблем матеріалознавства НАН України, було визначено механічні характеристики спечених пресовок композиційного матеріалу.

Програмне забезпечення тензометричної установки (програма "Тензор") дозволяє записувати та зберігати у комп'ютері діаграми зміни осьового зусилля при деформації у часі. За постійної швидкості руху поршня випробувальної машини вид такої діаграми співпадає з видом діаграми випробувань. Мала інерційність і, відповідно, висока швидкодія системи перетворювач-комп'ютер дозволяє з більшою точністю визначати окремі етапи деформації зразку, зокрема початок руйнування.

Дослідження границі міцності на стиснення. Випробування на стиск є одними з основних видів механічних випробувань, хоча його застосовують трохи менше, ніж випробування на розтяг. За схемою напруженого стану він підходить до більшості процесів обробки металів тиском, де переважають стискаючі напруження. Внутрішні сили пружності при стиску розподіляються за перерізом рівномірно, тому що метал у всіх точках поперечного перерізу має однакову деформацію.

Для випробування на стиск металів до руйнування або до значного пластичного осідання застосовувалися зразки циліндричної форми із круглим перерізом із відношенням висоти зразка до діаметра перерізу в межах від 1 до 3. При стисненні зразків з крихкого матеріалу руйнування відбувається по площинах паралельних осі зразка або по площинах нахилених до осі під кутом 45° (рис. 2.5), що збігається з напрямком площин, за якими діють максимальні дотичні напруження.

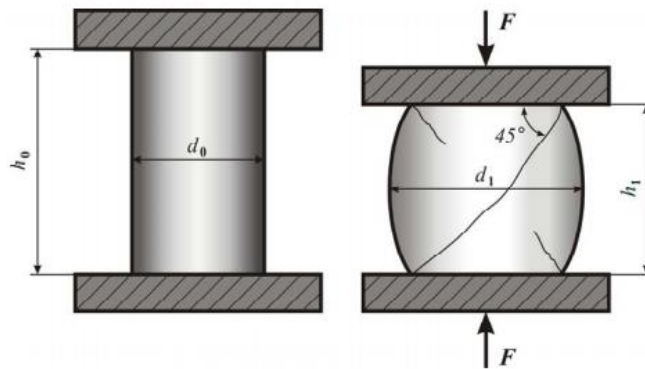


Рисунок 2.5 – Стиснення крихкого матеріалу

В даному дослідженні за допомогою пресу було виміряно тиск, при якому зразки руйнувалися. Межу міцності на стиснення було розраховано за наступною формулою:

$$\sigma_{\text{в}}^{\text{ст}} = \frac{P}{S}, \quad (2.5)$$

де $\sigma_{\text{в}}^{\text{ст}}$ – межа міцності на стиснення, Н/м²;

P – тиск руйнування матеріалу;

S – площа поперечного перерізу зразка.

2.8 Обробка результатів експериментів

Достовірність результатів експериментів залежить від інструментальної і статистичної похибок. Статистичні похибки викликані тим, що не всі фактори впливу на структуру і властивості матеріалів враховані в ході експерименту. За табличні дані приймалися значення, визначені не менше як на 10 - 12 зразках, отриманих при певних факторах впливу [109].

У дисертаційній роботі використані стандартні методики для дослідження структури і механічних властивостей.

Використані методики достатні для належного управління процесами отримання спечених титанових виробів з необхідною структурою і властивостями, а також формулювання однозначних висновків.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ДИСПЕРСНОСТІ НА КІНЕТИКУ ПРОЦЕСУ УЩІЛЬНЕННЯ ПОРОШКІВ ГІДРИДУ ТИТАНУ ПІД ЧАС ПРЕСУВАННЯ ТА СПІКАННЯ

3.1 Вплив гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення та здатність формування під час пресування

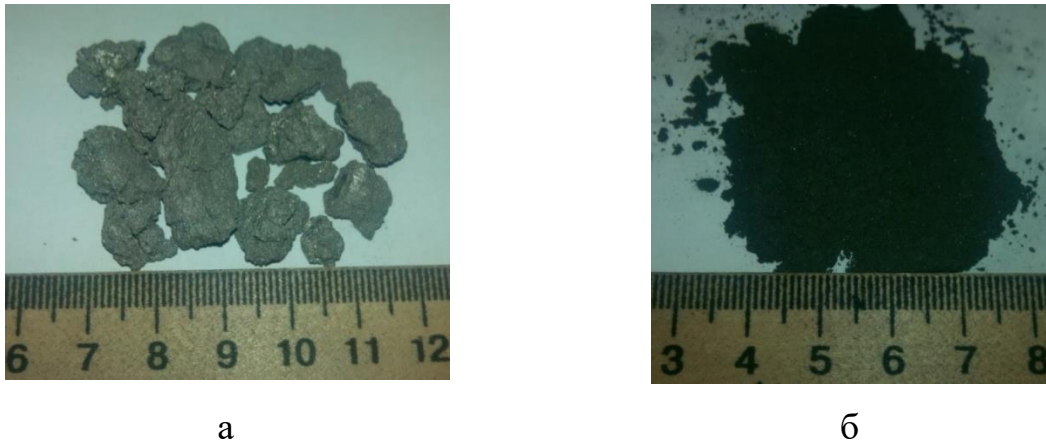
Як відомо, порошок чистого титану складно отримати в дрібнодисперсному стані. Тому, як один із шляхів активації процесів спікання, в якості вихідного використовується не порошок титану, а порошок гідриду титану.

Використання гідриду титану дозволяє активізувати процеси ущільнення та очистки під час спікання завдяки:

- дисоціації гідриду, яка призводить до збільшення питомої поверхні і утворенню дефектів кристалічної структури, що позитивно впливає на прискорення дифузійного масопереносу;

- відновленню оксидів воднем, що виходить на поверхню частинок титану.

TiH_2 є крихким матеріалом, тому він досить добре подрібнюється, але в дрібнодисперсному стані він є пірофорним, тому розмел проводився в титановому планетарному млині (виконаному зі сплаву ВТ5), з використанням твердосплавних кульок (ТН-30), в середовищі спирту, протягом 5 хвилин (рис. 3.1). За даними рентгенофлуорисцентного аналізу встановлено, що відбувся незначний намел матеріалу барабана та розмельних тіл (таблиця 3.1). Подрібнення гідриду титану в планетарному млині призводить до підвищення питомої поверхні порошку, зростанню кількості структурних дефектів в кристалічній ґратці матеріалу частинок, зменшенню вмісту в ньому водню до 3,6 %мас. (визначеного за методом відновлювальної екстракції вуглецем в потоці газоносія He, з наступним хроматографічним визначенням продуктів відновлення), і підвищенню хімічної активності.



а–до подрібнення, б–після подрібнення

Рисунок 3.1 Вихідний гідрид титану

Таблиця 3.1 - Вплив подрібнення на хімічний склад порошку TiH_2

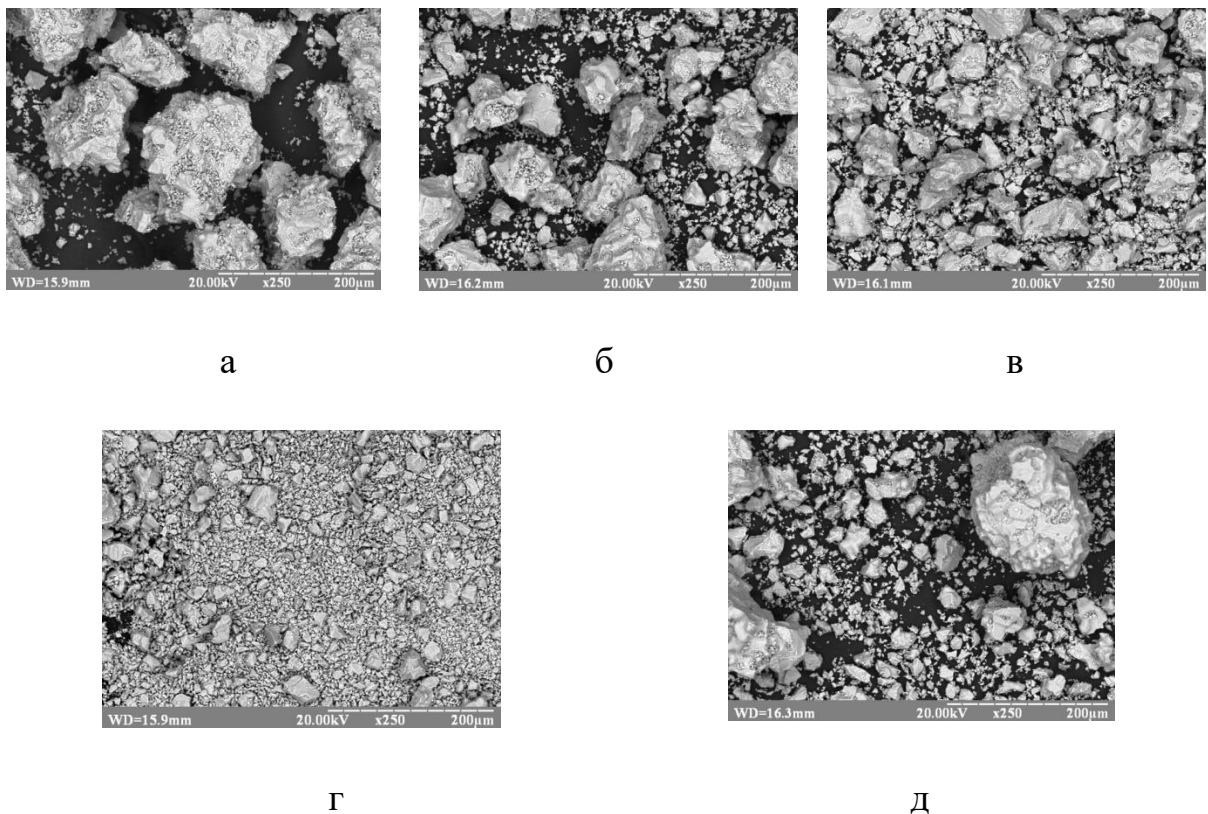
	Вміст хімічних елементів, мас. %					
	Si	Ti	Fe	Ni	Zn	Mo
Вихідний TiH_2	0,09	99,69	0,18	0,04	-	-
Розмелений TiH_2	0,09	99,55	0,23	0,11	0,01	0,01

Після подрібнення за допомогою ситового аналізу визначався гранулометричний склад порошку. Окремі фракції відбирались для дослідження впливу середнього розміру частинок порошку на ущільнення та здатність зберігати форму під час пресування в сталевих пресформах. Методом растрової електронної мікроскопії встановлено, що частинки порошку гідриду всіх відібраних фракцій мали оскольчасту форму і знаходилися в полідисперсному стані (рис. 3.2).

Кожна фракція порошку поряд з крупними частинками, розміри яких визначалися розміром комірок сит, мали значну кількість в 10-100 разів менших за розмірами частинок порошку гідриду титану. Найдрібніші частинки порошку гідриду титану розташовуються на поверхні крупних частинок розмірами 130-50 мкм і в процесі просіювання через сита практично

не відділяються в окрему фракцію. По мірі зменшення розміру частинок порошку гідриду титану, кількість дрібних частинок збільшується по відношенню до крупних і під час нанесення проби порошку на клейку плівку для дослідження на електронному мікроскопі відокремлюються рис.1 б,в,г. Це свідчить про те, що порошки всіх фракцій полідисперсні і, по мірі зменшення середнього розміру частинок порошку фракції, співвідношення між долею крупних частинок та частинок розмірами від 1 до декількох мікрометрів зменшується.

По мірі збільшення дисперсності порошоків зростає вміст домішок, що потрапляють в порошки гідриду титану під час подрібнення в планетарному млині. За даними рентгенофлуорисцентного аналізу в порошок після розмелу протягом 5 хвилин вміст домішок (табл. 3.2) знаходився в межах 0,2 – 0,5 мас.%. Це пов'язано з незначним намолотом від розмельних тіл.



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

Рисунок 3.2 - Мікроструктура порошоків гідриду титану подрібненого в планетарному млині

Фракція з розміром частинок менше 50 мкм виявилася найменш забрудненою домішками, що може бути обумовлено відсутністю механічної взаємодії розмельних тіл з високодисперсною фракцією порошку із-за великого співвідношення розмірів розмельних тіл та частинок порошку гідриду титану.

Таблиця 3.2 – Вміст домішок в порошку TiH_2 до та після розмелювання.

Фракція порошку TiH_2 , мкм	Вміст хімічного елементу, % (мас.)					
	Si	Ti	Fe	Ni	Zn	Mo
Вихідний	0,09	99,69	0,18	0,04	-	-
130	0,09	99,5	0,22	0,19	0,01	0,01
80	0	99,7	0,19	0,06	0,01	0,01
55	0,08	99,5	0,31	0,07	0,01	0,02
<50	0	99,8	0,11	0,06	0,01	0,02
70% 130 +30% <50	0,09	99,6	0,18	0,11	0,01	0,03

В процесі розмелювання кульки із твердого сплаву притискаються до стінок барабану і найбільші механічні навантаження будуть сприймати крупні частинки порошку гідриду титану, а найбільш дрібні - неминуче розташовуватимуться у впадинах на поверхні крупних та в проміжках між крупними частинками. Тому, після розмелювання, фракція з середнім розміром частинок < 50 мкм, маючи найбільшу кількість високодисперсної фракції, має і найменший вміст домішок.

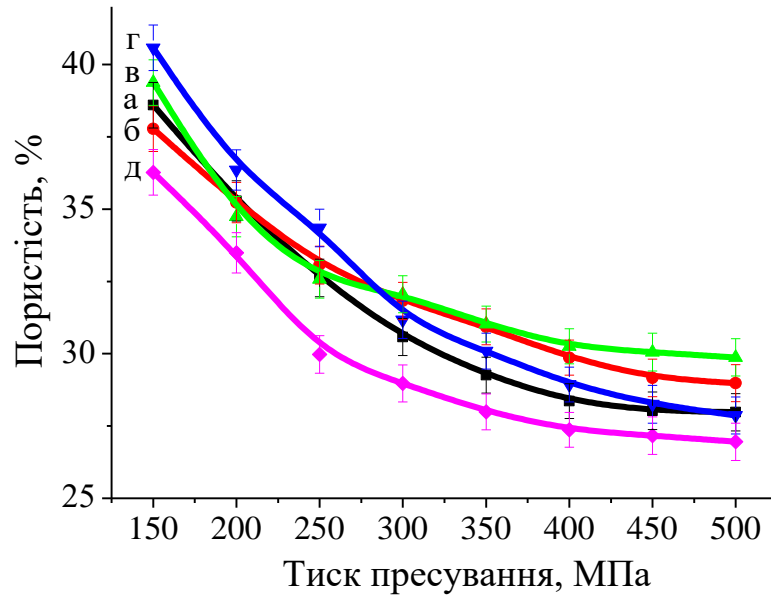
Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що частинки порошку всіх фракцій не містять ніяких сторонніх фаз і складаються виключно із гідриду титану, що має ГЦК ґратку.

Оскільки процес компактування в порошковій металургії складається з двох стадій – пресування та спікання, а ступінь ущільнення залежить від

дисперсності та гранулометричного складу порошків, їх фізичних властивостей, то спочатку було досліджено вплив дисперсності вихідних порошків гідриду титану на ущільнення під час пресування. Під час пресування ущільнення досягається за рахунок структурної деформації порошкового тіла шляхом переміщення цілих частинок. Енергетично процес підвищення щільності значно вигідніший в порівнянні з ущільненням на стадії спікання, яке відбувається шляхом поатомного перенесення маси матеріалу частинок в пори пресовки.

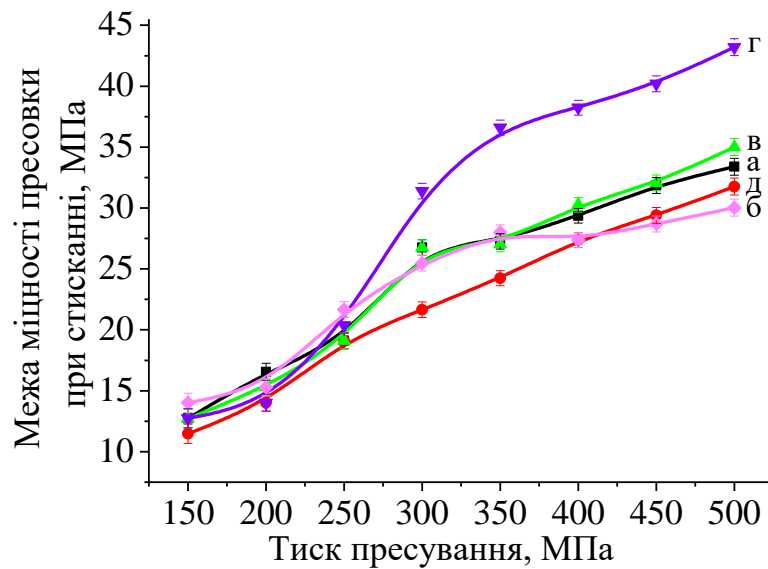
Пресуванню в розбірній сталій прес-формі піддавались полідисперсні порошки гідриду титану з середнім розміром крупних частинок 130, 80, 55, <50 мкм. Для встановлення впливу гранулометричного складу на ступінь ущільнення під час пресування, формували також суміш порошків, що містила 70 мас. % фракції з середнім розміром частинок 130 мкм та 30 мас. % - <50 мкм. Мінімальне значення тиску пресування обиралося на основі експериментальних даних по величині тиску, при якому пресовка зберігає свою форму після вилучення із пресформи, і складало 150 МПа. Максимальні значення тиску пресування обмежувались 500 МПа.

Встановлено, що на ступінь ущільнення порошків гідриду титану переважно впливає гранулометричний склад. Причому з підвищенням дисперсності порошку, ступінь ущільнення дещо зменшується, що задовільно пояснюється збільшенням величини внутрішнього тертя між частинками порошку та зовнішнього тертя між поверхнею пресовки та матрицею пресформи. Підвищення полідисперсності суміші порошків призводить до більш щільної їх укладки під час пресування і отримання максимально щільних пресовок при однакових значеннях тиску пресування (рис. 3.3). Але міцність сирих брикетів навпаки найвища у фракції (<50 мкм) (рис. 3.4), що пов'язано з утворенням більшої кількості контактів зчеплення.



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

Рисунок 3.3 - Вплив гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення під час одноступеневого пресування



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

Рисунок 3.4 - Вплив дисперсності та тиску пресування порошоків із гідриду титану на міцність пресовок на стиснення

Проте пористість сирих брикетів, отриманих при тисках пресування 500 МПа, досить висока (27-30%), що має суттєвий вплив на усадку при спіканні, тому подальші дослідження були спрямовані на зменшення пористості на стадії пресування.

Оскільки гідрид титану – крихкий матеріал, то він має зовсім інший механізм компактування, в порівнянні з пластичним порошком титану. Пластичні частинки титану деформуються при пресуванні, утворюючи відносно крупні пори, розмір яких зменшується із збільшенням тиску. В протилежність, крихкі частинки гідриду при пресуванні ламаються, подрібнюються і формують дрібні пори, розмір яких практично не залежить від прикладеного тиску. Тому пресування в декілька стадій може сприяти зменшенню пористості.

Спершу встановлювався вплив тиску допресовки на зміну щільності пресовок. Для цього пресовки гідриду титану з середнім розміром фракції <50 мкм пресувалися при 500 МПа. Оскільки пресовки даної фракції мають найвищу міцність, в подальшому вони допресовувалися при тисках 600 – 1000 МПа. При збільшенні тиску допресовки щільність сирих брикетів підвищується (рис. 3.5) за рахунок подвійного подрібнення і більш щільної укладці частинок.

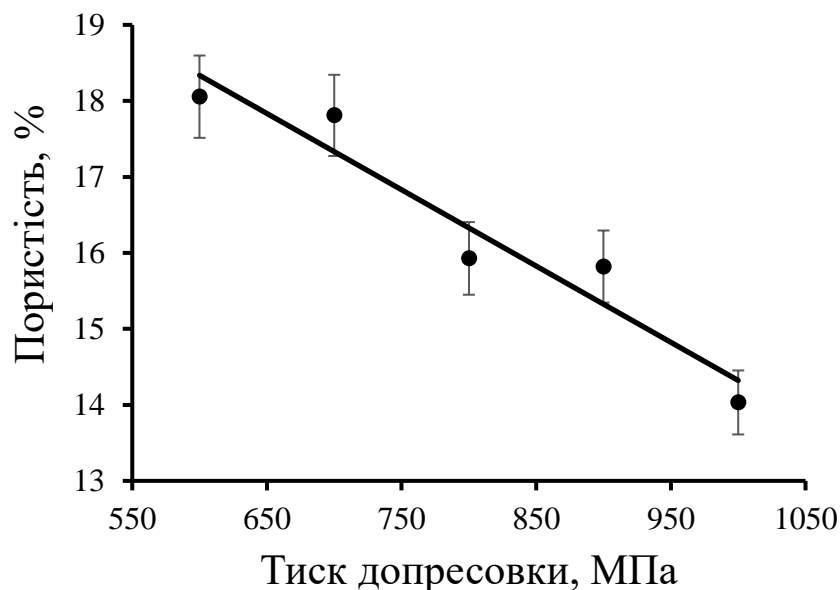
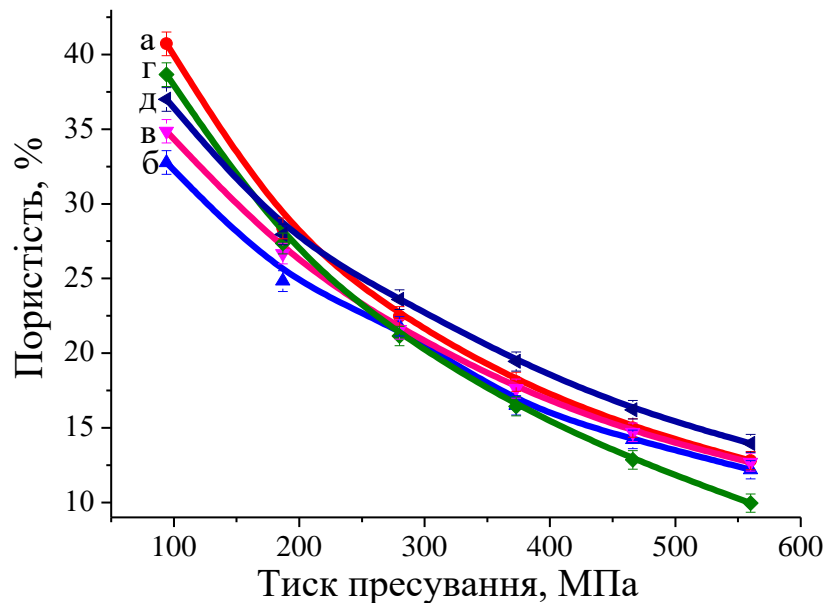


Рисунок 3.5 - Вплив тиску допресовки порошку гідриду титану на ущільнення під час пресування

Оскільки допресовка TiH_2 сприяла зменшенню пористості майже вдвічі, в порівнянні з одностадійним пресуванням, то подальші дослідження були проведені по пресуванню в умовах багатоступеневого циклічного навантаження з нарощуванням тиску на кожній стадії. Засипаний в пресформу порошок TiH_2 певної маси, піддавався пресуванню при тисках 95 – 560 МПа, причому, після прикладення зусилля на пуансон, зразок не вилучався з пресформи, а вимірювалася лише його висота, діаметр пресовки вважався постійним. Після останнього навантаження зразок вилучався і вимірювався. Зміни ваги не відбулося, проте, за рахунок пружної післядії діаметр збільшився на 4%, що було враховано при розрахунках. На рис. 3.6 зображено вплив гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення під час пресування в умовах багатоступеневого циклічного навантаження.



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

Рисунок 3.6 - Вплив гранулометричного складу порошку гідриду титану на ущільнення під час пресування в умовах багатоступеневого навантаження

Оптимальним виявилось багатоступеневе циклічне пресування, при якому були досягнуті найвищі щільності пресовок при тиску пресування 560

МПа. Причому найкраще ущільнюється фракція з розміром частинок <50 мкм, при 560 МПа пористість пресовок становить 9,9 %.

3.2 Вплив методу спікання на формування структури та фізико-механічних властивостей спечених пресовок із TiH₂

Спосіб нагрівання може впливати на час нагрівання до температури спікання, розподіл температури по об'єму пресовки, а відтак і на швидкість та механізм видалення домішок із пресовки, розмір зерна, пористість, механічні властивості спеченого титану. Так, наприклад, тривалість електронно-променевого нагрівання до температури спікання може складати декілька хвилин, тоді як радіаційного спікання декілька годин. При цьому взаємодія з залишковою газовою атмосферою може спричинити забруднення або очищення від домішок пресовки із порошку титану. На сьогоднішній день недостатньо вивчено вплив швидкості нагрівання, тривалості процесу спікання на ступінь очищення та ущільнення пресовок із порошку гідриду титану. Тому, в подальшому була приділена увага вивченню впливу виду нагрівання та технологічних параметрів процесу спікання на формування мікроструктури та властивостей спеченого титану. Спікання попередньо спресованих пресовок гідриду титану фракції <50 мкм проводилося трьома способами:

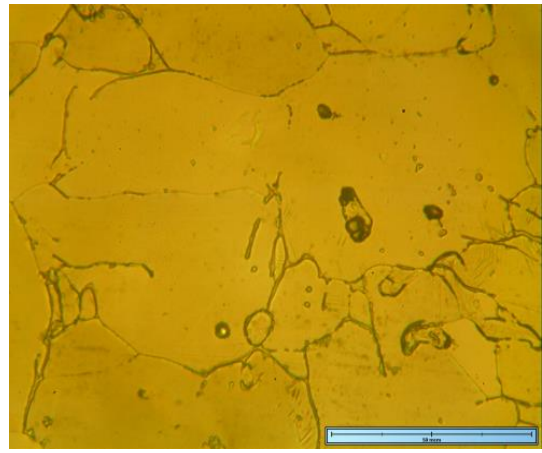
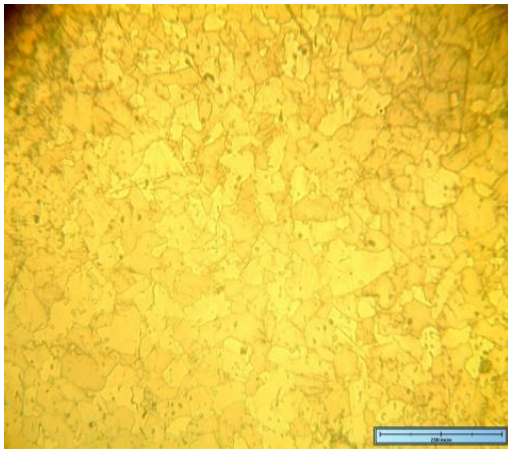
- радіаційним (в вакуумній камерній печі шахтного типу “СШВЭ”);
- електронно – променевим (в електронно – променевій установці “ЭЛА-6”);
- індукційним (в установці “Кристал 106”).

Мікроструктура спечених пресовок контролювалась з допомогою оптичного мікроскопа NEOPHOT 21, а фазовий склад – дифрактометричним методом, у випроміненні мідного аноду. Мікротвердість визначали по методу Вікерса на приладі ПМТ-3.

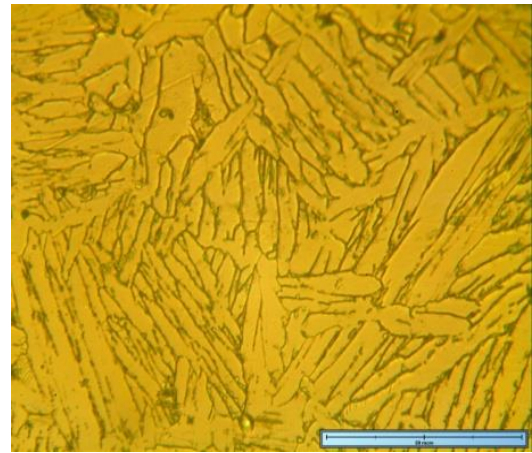
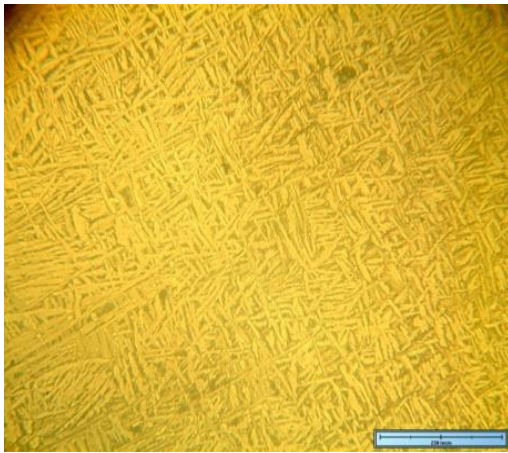
Мікроструктурними дослідженнями встановлено (рис. 3.7), що розмір та витягнутість пластин α -фази у спечених пресовках титану переважно залежить від способу нагрівання, визначаючись швидкістю нагрівання та охолодження.

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 °C/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. Оскільки тепло виділяється безпосередньо в пресовці, то електронний промінь дозволяє реалізувати на порядок вищі швидкості нагрівання пресовки до температури спікання. Пористість отриманих зразків при радіаційному спіканні – 8,2%, при електронно-променевому - 5,1%, при індукційному - 2,5%.

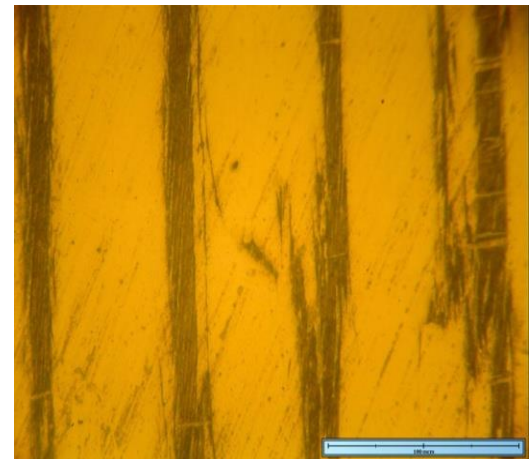
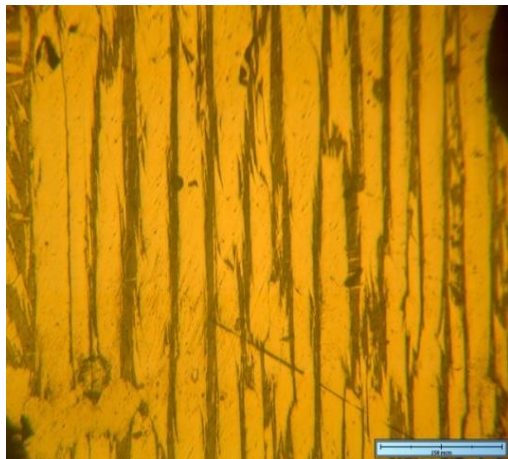
Методом мас спектроскопії було визначено вміст домішок кисню та вуглецю (табл. 3.3). Пресовки отримані електронно-променевим спіканням виявилися найменш забрудненими киснем та вуглецем. За даними дюрOMETричного аналізу у випадку радіаційного спікання мікротвердість спечених зразків становить 3,7 ГПа, що пов'язане з суттєвим впливом залишкової атмосфери печі. Спостерігається ефект адсорбції газів залишкової атмосфери пресовкою, що має більш низьку температуру, ніж стінки камери. Це явище також присутнє і в процесі охолодження пресовки.



а



б



в

Рисунок 3.7 - 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

Таблиця 3.3 – 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

При спіканні електронним променем мікротвердість пресовки становить 1,6 ГПа. Зразок отриманий методом електронно-променевого нагрівання має меншу мікротвердість в порівнянні з зразком отриманим в вакуумній печі, оскільки він є єдиним нагрітим елементом в камері, отже всі гази в більшому ступені адсорбуються на стінках камери, а не на зразку. Для зразка отриманого методом індукційного нагрівання мікротвердість є значно вищою (7,2 ГПа), оскільки час контакту з газовою атмосферою матеріалу пресовки практично не змінюється, а кількість домішок кисню, що виділяється із пресовки в атмосферу камери, зростає, заготовка насичується такими хімічними елементами, як кисень, водень та вуглець під час індукційного нагрівання, що й спричиняє суттєво більші значення твердості спеченого титану.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено, що отримані зразки знаходяться в однофазному стані і являють собою α -Ti з ГПУ ґраткою.

Орієнтація та розмір зерен контролювались рентгенівським текстурдифрактометричним аналізом з побудовою часткових полюсних фігур, отриманих методом рентгенівської дифрактометрії.

Встановлено, що для пресовок спечених в вакуумній печі головною віссю зеренної текстури є $\langle 101 \rangle$ що майже однаково розподілена в усіх напрямках (рис. 3.8), тобто спостерігається рівномірний розподіл орієнтації зерен, що корелює з даними металографічного і мікродюрOMETричного

аналізу. Формування такої структури пояснюється всебічно рівномірним проходженням процесів нагрівання та охолодження.

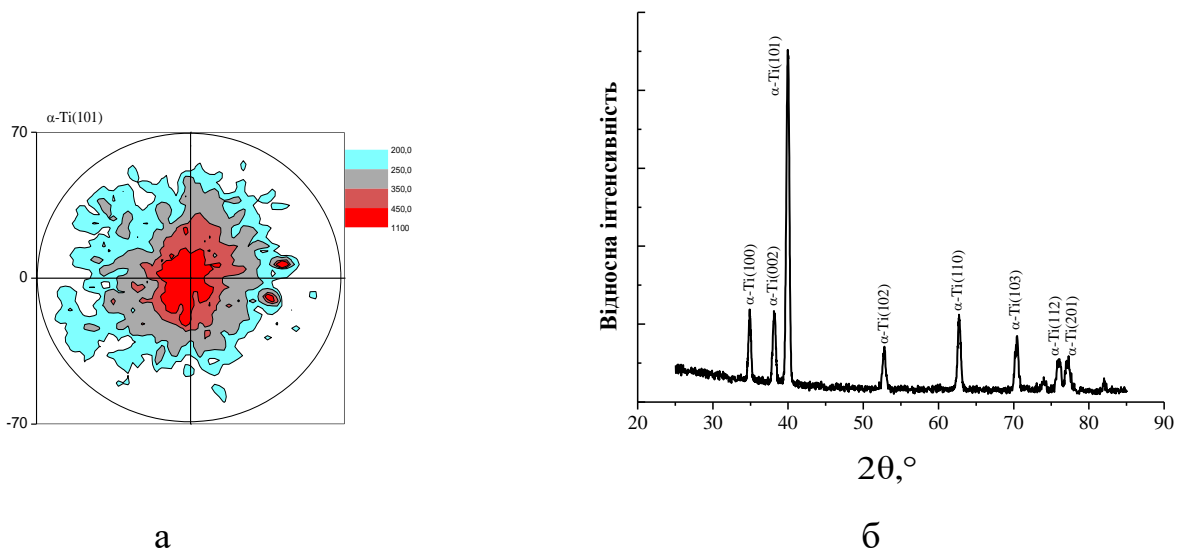


Рисунок 3.8 – Зворотня полюсна фігура (а) та дифрактограма (б)

пресовки спеченої радіаційним методом

Зразок отриманий методом індукційного нагріву має переважну орієнтацію кристалітів α -фази в кристалографічному напрямку $\langle 0002 \rangle$, що свідчить про наявність рідинної фази під час спікання та спрямовану перекристалізацію пластин α -фази титану під час спікання пресовки (рис. 3.9).

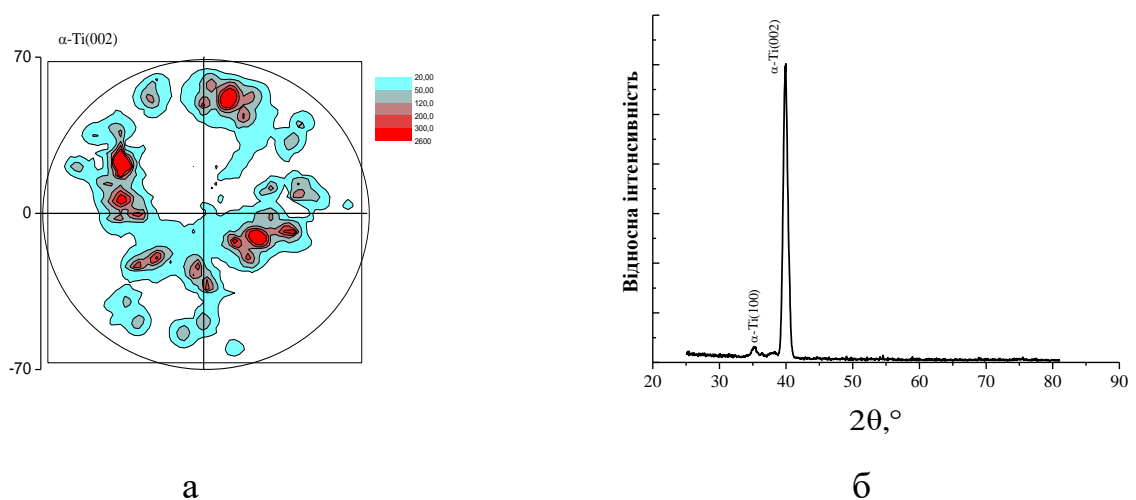


Рисунок 3.9 – Зворотня полюсна фігура (а) та дифрактограма (б)

пресовки спеченої в умовах індукційного нагрівання

При спіканні електронним променем головною віссю текстури є $\langle 101 \rangle$, так як і в першому випадку, але тут також присутні пластини α -фази переважно орієнтовані вздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ (рис. 6).

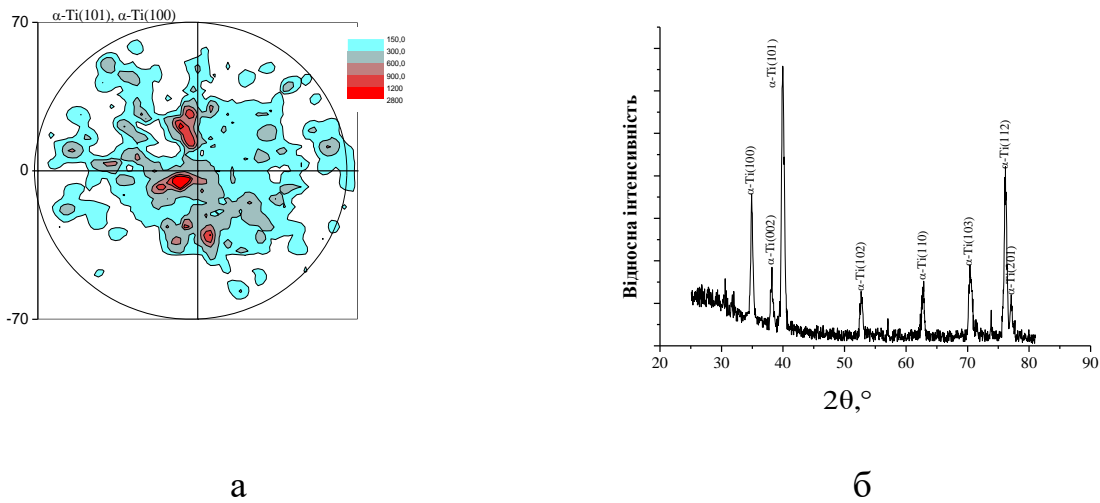


Рисунок 3.10 – Зворотня полюсна фігура (а) та дифрактограма (б)

пресовки спеченої в умовах електронно-променевого нагрівання

Встановлено, що розмір та витягнутість зерен переважно залежить від виду нагрівання, що обумовлено направленістю теплопідводу. При спіканні радіаційним методом формуються рівновісні зерна по всьому об'єму пресовки, оскільки реалізуються умови всебічного рівномірного нагрівання пресовки. Під час спікання індукційним та електронно-променевим методами в пресовці встановлюється температурний градієнт ($150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$) і пластини α -фази переважно ростуть в напрямку температурного градієнту, формуючи ізотропну структуру. Найбільший рівень текстурованості та найбільший розмір пластини α -фази ($600 - 800 \text{ мкм}$) формується в пресовках спечених в умовах індукційного нагрівання, що свідчить про наявність рідинної фази, яка суттєво інтенсифікує процеси масопереносу.

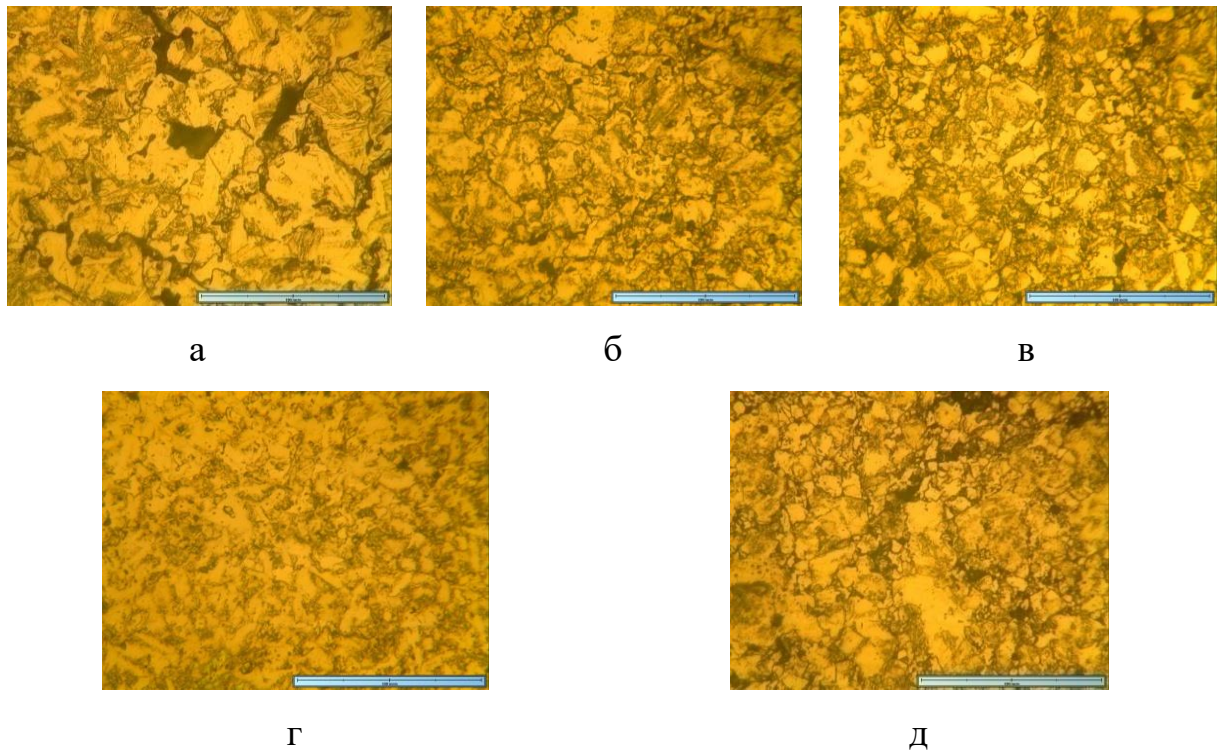
Таким чином, мікротвердість зразків отриманих різними методами спікання задовільно пояснюється зміною розміру пластин α -фази, їх орієнтації, та кількістю домішок, що зростає по мірі збільшення часу спікання, тобто часу контакту пресовки з залишковими газами робочої камери (H_2 , O_2 , C).

Зберегти чистоту пресовок дозволяє електронно-променеве нагрівання з коефіцієнтом використання електроенергії 0,95. Оскільки тепло виділяється безпосередньо в пресовці, то електронно-променеве нагрівання дозволяє реалізувати на порядок вищі швидкості нагрівання пресовки до температури спікання. Під час електронно-променевого нагрівання формується великий 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 домішок із пресовки. Це позитивно може впливати на процес видалення домішок, що мають велику пружність пари при температурах спікання і переходять в конденсовану фазу при температурі більшій або рівній температурі водоохолоджуючої стінки робочої камери.

Саме тому, подальша робота була спрямована на дослідження закономірностей видалення домішок та ущільнення під час спікання пресовок із порошку гідриду титану в умовах електронно-променевого нагрівання.

3.3 Вплив температури та фракційного складу вихідного порошку TiH_2 на мікроструктуру спеченого Ti

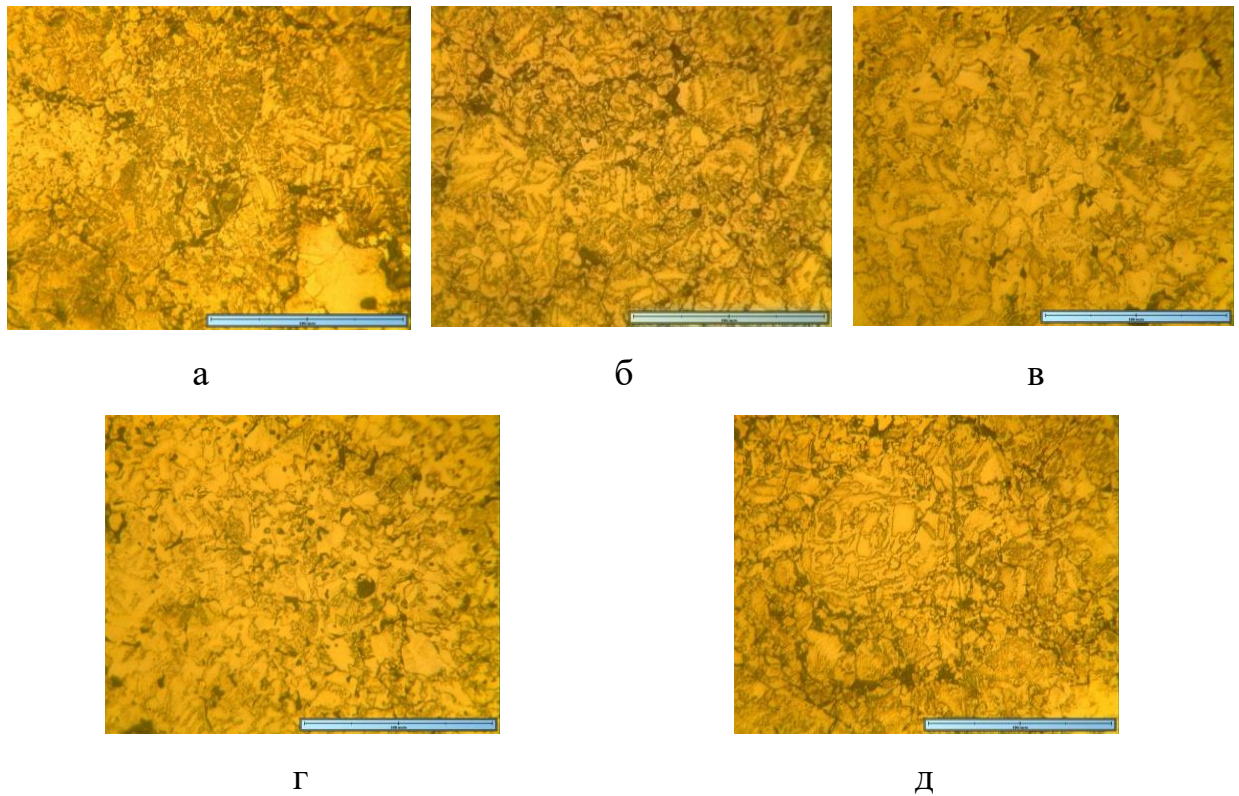
Спершу було вивчено вплив температури та гранулометричного складу порошку гідриду титану на формування структури та залишкову пористість спечених пресовок. При температурах 700 °C водень з гідриду титану майже повністю видаляється, проходить відновлення оксидних плівок атомарним воднем і починається утворюватися металевий контакт (рис. 3.11). Причому, у найдрібнішій фракції спостерігається найбільше ущільнення.



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

Рисунок 3.11 - Мікроструктура титанових пресовок, різних фракцій, отриманих нагріванням електронним променем до 700 °С

При температурі спікання 900 °С (рис. 3.12) водень з гідриду титану повністю видаляється, проходить відновлення оксидних плівок на поверхні частинок, утворення металевого контакту, спостерігається незначне збільшення пористості, оскільки відбувається проходження поліморфного перетворення, при якому спостерігається незначне розпухання і утворення додаткових пор, за рахунок об'ємного ефекту переходу ґратки титану з ГЦУ – ОЦК – ГЦУ. При 900 °С кількість металевого зв'язку істотно збільшується за рахунок більшої рухливості атомів. Причому, у найдрібніших фракцій (рис. 3.12 в, г) матеріал пресовки стає однорідним і спостерігається утворення витягнутих пластин α -фази, а у найкрупніших фракцій (рис. 3.12 а, б, д) все ще видно контури частинок титану (з якого виділився водень), що між собою не спеклися.

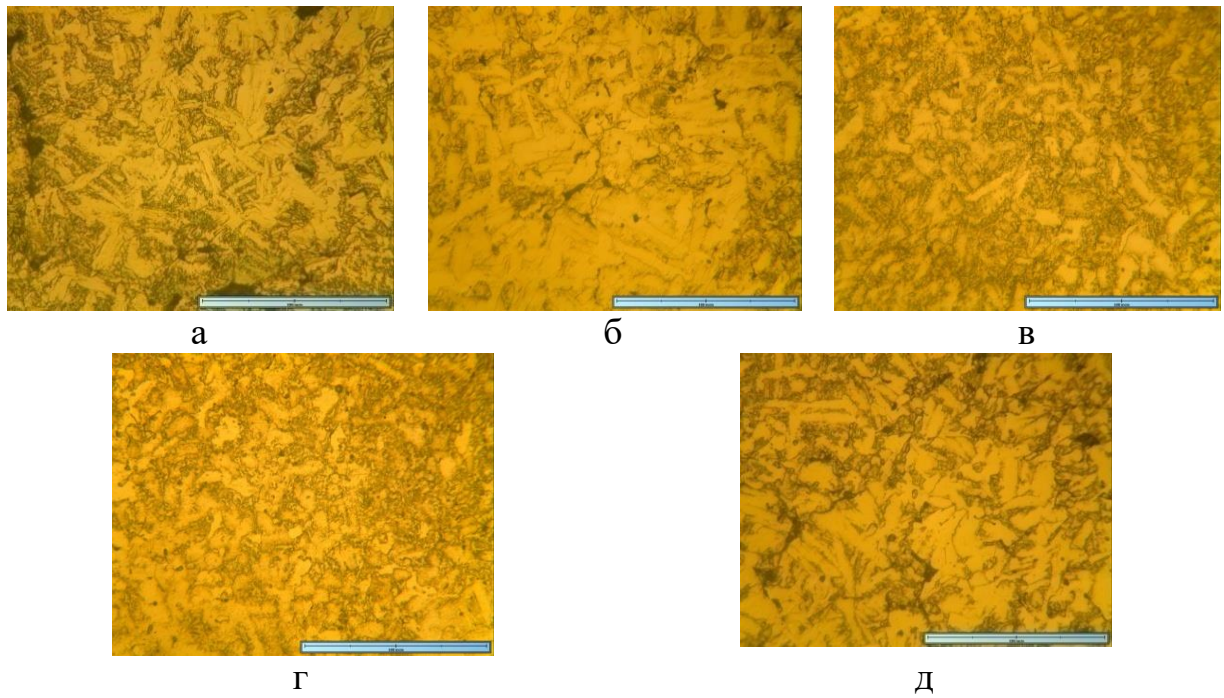


а–130 мкм, б–80 мкм, в–55 мкм, г –<50 мкм, д –70% 130 мкм + 30%<50 мкм

Рисунок 3.12 - Мікроструктура титанових пресовок, різних фракцій, отриманих нагріванням електронним променем до 900 °С

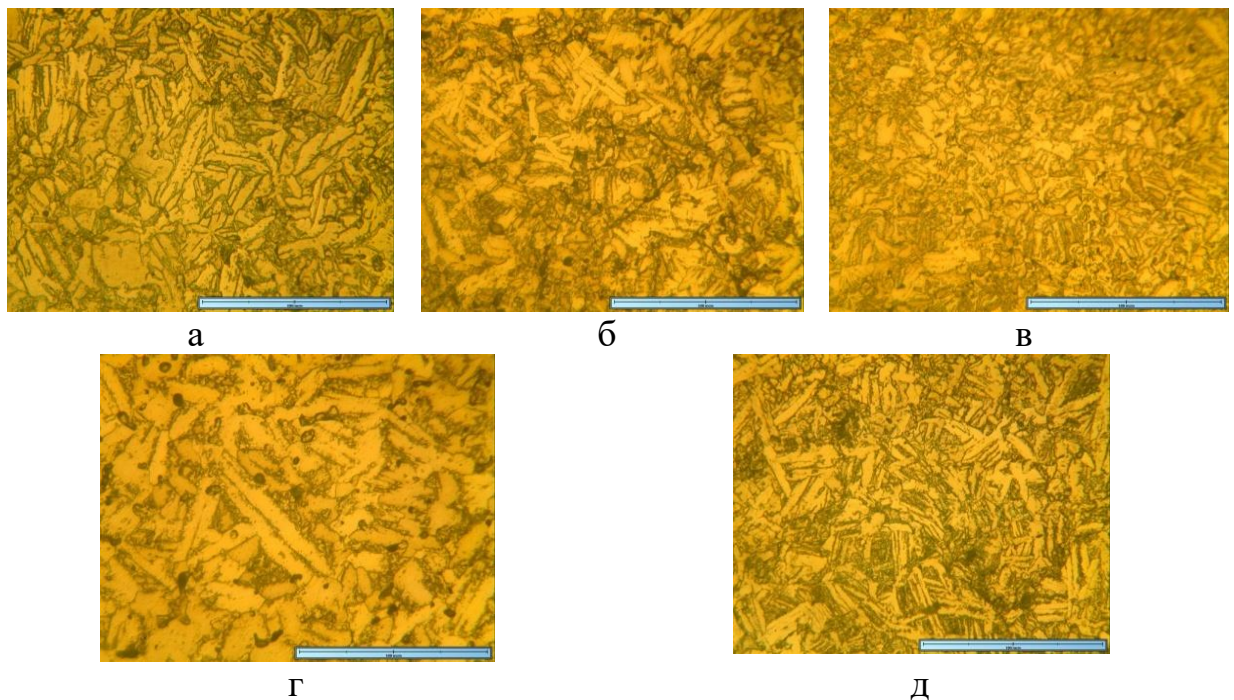
При збільшенні температури спікання пластини стають переважно витягнутими, при температурах 1100⁰С (рис. 3.13) – 1300⁰С (рис. 3.14) інтенсивно проходить усадка і збільшується щільність виробів. У цьому періоді атоми найбільш рухливі, що приводить до переміщення матеріалу в область контактів між частками і запливанню пор.

Зі збільшенням дисперсності вихідних порошоків, збільшується і коефіцієнт дифузії. При температурі спікання 1300 °С структура являє собою витягнуті пластини α-фази, причому у пресовок, сформованих із порошоків 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 TiH₂ <50 мкм (рис. 3.15).



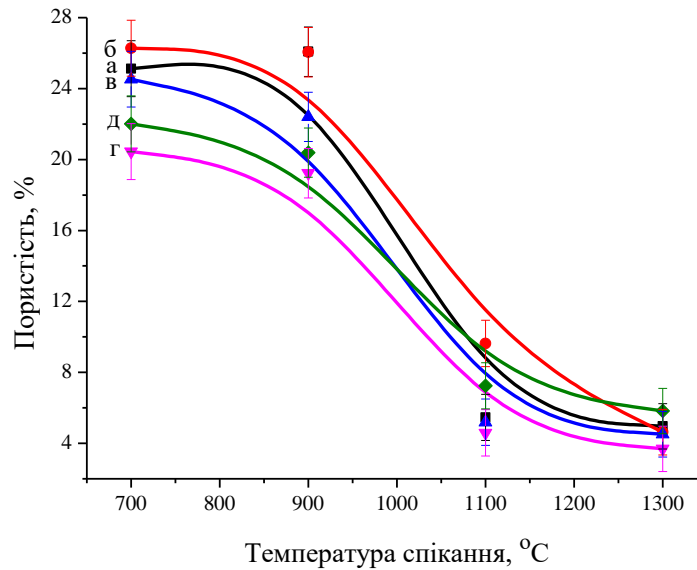
а–130 мкм, б–80 мкм, в –55 мкм, г –<50 мкм, д –70% 130 мкм + 30%<50 мкм

Рисунок 3.13 - Мікроструктура титанових пресовок різних фракцій, отриманих нагріванням електронним променем до 1100 °С



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

Рисунок 3.14 - Мікроструктура титанових пресовок різних фракцій, отриманих нагріванням електронним променем до 1300 °С



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

Рисунок 3.15 – Вплив температури та розміру частинок вихідного порошку TiH_2 на пористість спеченого Ti

В даному випадку мікротвердість зразків в залежності від вихідної фракції майже однакова, змінюється в межах від 1,2-1,7 Гпа в залежності від температури спікання, тобто на незначне підвищення мікротвердості має вплив зниження пористості.

В подальшому, більш детальному дослідженню піддавався порошок TiH_2 з розміром частинок <50 мкм, спресований при тиску 560 МПа в умовах багатоциклічного ступеневого навантаження.

За допомогою плівкового сканера з високою розподільною здатністю компанії Innovative Sintering Technologies Ltd. було проаналізовано порошок TiH_2 фракції <50 мкм і встановлено, що середній розмір порошинки даної фракції становить 7 мкм (рис. 3.16).

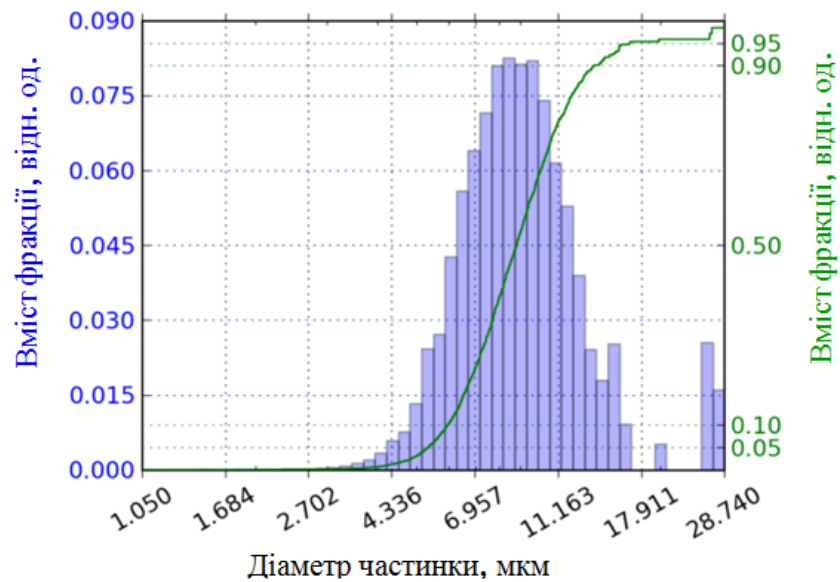


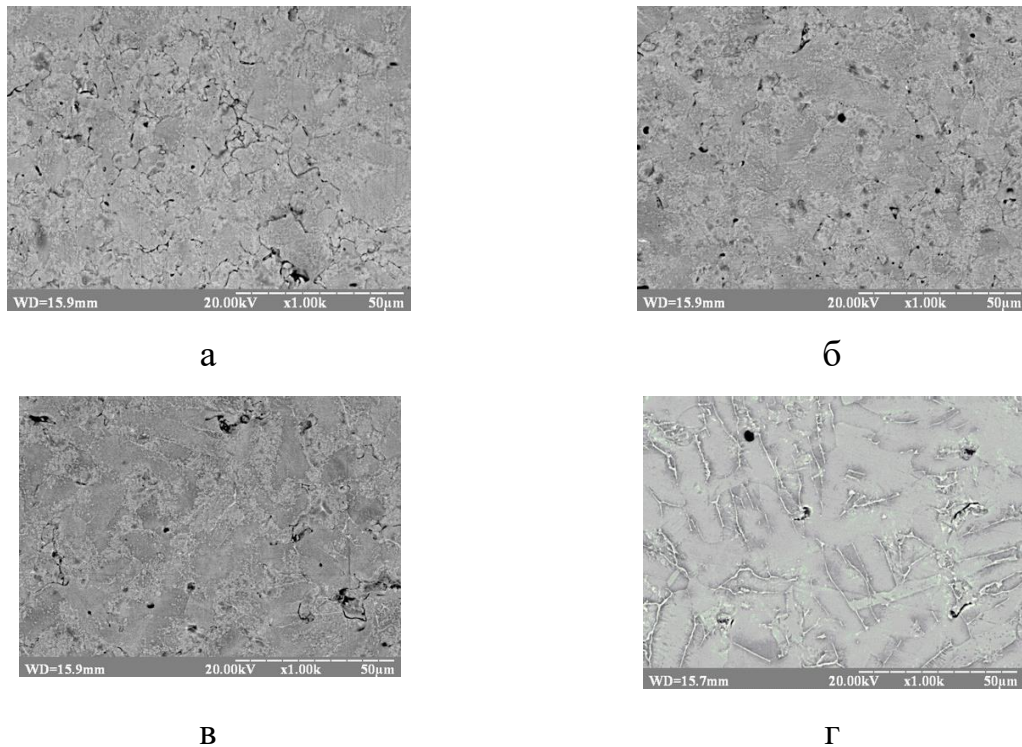
Рисунок 3.16 – Розподіл за розмірами порошка TiH_2 фракції < 50 мкм

При збільшенні часу ізотермічної витримки до 10 хвилин, при електронно-променевому спіканні пресовок з TiH_2 з середнім розміром частинок 7 мкм, знижується пористість (табл. 3.4) та формується витягнута структура з пластин α -фази (рис. 3.17), і при температурі спікання 1300 °C спостерігається утворення пластин у вигляді блоків (рис. 3.17 г).

Таблиця 3.4 – Вплив температури спікання на зміну пористості та мікротвердості спеченого гідриду титану

Температура спікання, °C	Пористість, %	HV, ГПа	HV, од.
700	17,2	1,4	90
900	12,8	1,68	96
1100	4,1	1,71	115
1300	3,4	1,85	130

При збільшенні температури, пористість спечених зразків знижується від 12% до 3% відповідно (табл. 3.4), що зумовлено активацією процесів самодифузії. При розгляді даних дюрOMETричного аналізу (табл. 3.4), спостерігається незначне підвищення мікротвердості з підвищенням температури, що пов'язане зі зниженням пористості до 3 %, а також із незначними залишковими напруженнями, що могли виникнути за рахунок різкого перепаду температур (швидке нагрівання та охолодження).



а–700⁰С, б–900⁰С, в –1100⁰С, г –1300⁰С

Рисунок 3.17 - Мікроструктура пресовок із порошку TiH_2 фракції <50 мкм, отриманих при різних температурах з часом витримки 10 хв, електронно-променевим нагріванням

3.4 Висновки до розділу №3

Виходячи з вищевикладеного, можна зробити наступні висновки:

1. Встановлено 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 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.

2. Досліджено вплив електронно-променевого, індукційного, радіаційного способів та швидкості нагрівання пресовок із гідриду титану на ущільнення в процесі спікання. Показано, що найбільша швидкість і ступінь

ущільнення пресовок із порошку гідриду 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.

РОЗДІЛ 4

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ АКТИВУВАННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ ПРЕСОВОК З ПОРОШКУ ТiН₂

4.1 Вплив термоциклювання на формування мікроструктури та властивостей спеченого титану

Фазове перетворення в титані, що проходить при температурі 882 °С за механізмом зсуву, у відповідності з орієнтаційними співвідношеннями Бюргерса, характеризується незначним об'ємним ефектом. Зміна об'єму при $\beta \rightarrow \alpha$ перетворенні, що супроводжується перебудовою високотемпературної β -фази з ОЦК-граткою в низькотемпературну α – модифікацію з ГЦУ-граткою, складає 0,17% [110]. Внутрішні напруження, що виникають в титані в процесі фазового перетворення мають значення порядку 30 МПа, що складає приблизно десяту частину від напружень розрахованих для $\gamma \rightarrow \alpha$ перетворення в залізі [110,111]. Експериментально встановлено, що незначні напруження, які виникають в чистому, нелегованому титані при $\alpha \rightarrow \beta$ -перетворенні сприяють росту крупних зерен в області існування високотемпературної β -фази [112,113]. Однак в промислових титанових сплавах спостерігаються більш значні об'ємні ефекти і мікронапруження, які залежать від хімічного складу фаз і режимів термічної обробки [114].

На даний час вивченню структури та властивостей спечених титанових заготовок з порошку гідриду титану в умовах термоциклювання не приділялося достатньої уваги. Напруження, що виникають внаслідок фазового переходу, можуть підвищувати рушійну силу спікання, тим самим інтенсифікуючи процес ущільнення пресовки. Для виявлення впливу напружень, що виникають при фазовому переході, на активацію процесів спікання було вивчено спікання пресовок із порошку гідриду титану в умовах термоциклювання.

Попередньо спресовані пресовки гідриду титану з середнім розміром частинок 7мкм піддавалися циклічному нагріванню-охолодженню в

електронно-променевої установці “ЭЛА-6” в діапазоні температури $\alpha \rightarrow \beta$ поліморфного перетворення ($882\text{ }^{\circ}\text{C}$). Вивчався вплив температури, часу та кількість циклів спікання на структуру та механічні властивості спечених пресовок. Спікання проводилося при температурах 1200°C та 1350°C з часом витримки 90 с та 180 с, кількість циклів змінювали від 1 до 4, кожен цикл спікання складався з нагрівання пресовок до температури спікання зі швидкістю $5,5\text{ град/с}$, витримки та охолодження зі швидкістю 21град/с до температури 700°C . Подальше охолодження зразків до кімнатної температури проходило більш повільно. Типовий режим нагріву і охолодження представлений на рисунку 4.1.

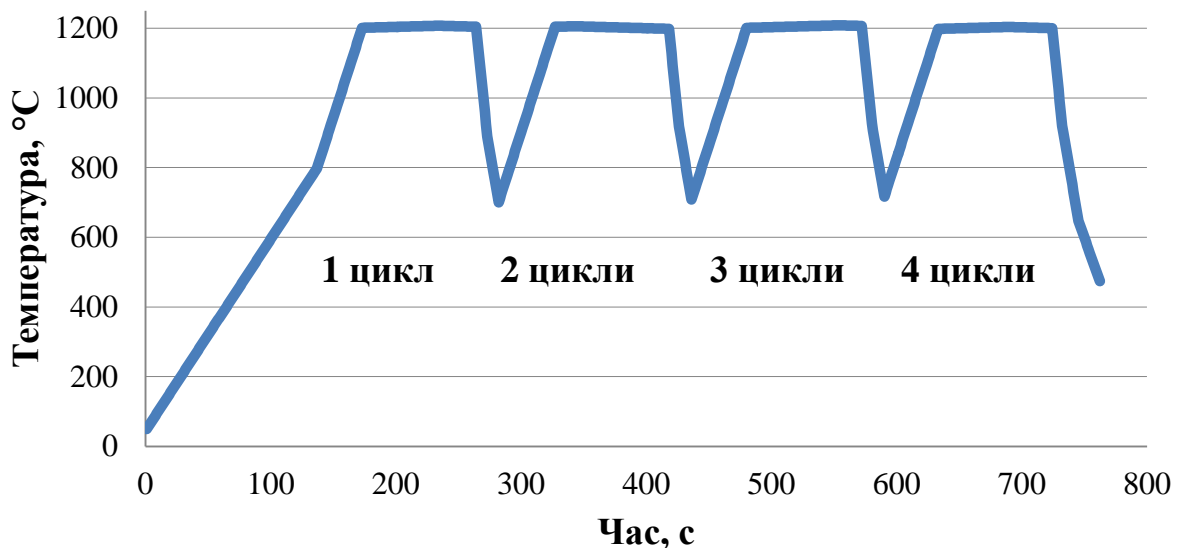


Рисунок 4.1 – Технологічний режим спікання пресовок з TiH_2 при температурі $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часом витримки 90 с в умовах термоциклювання

На рис. 4.2 зображена мікроструктура титанових пресовок спечених при температурі $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ та часі витримки 90 с, з різною кількістю циклів. При проходженні одного циклу спікання спостерігається пластинчаста структура, пластини довжиною 30 мкм та шириною 6 мкм, з невеликою кількістю глобул діаметром 8-10 мкм (рис. 4.2 а). З підвищенням кількості циклів спікання кількість глобул збільшується, в свою чергу пластини стають менші, довжиною 20 мкм та шириною до 10 мкм, і округлюються (рис. 4.2 б, в, г), що

задовільно пояснюється невисокою температурою спікання та збільшенням часу спікання з кожним наступним циклом.

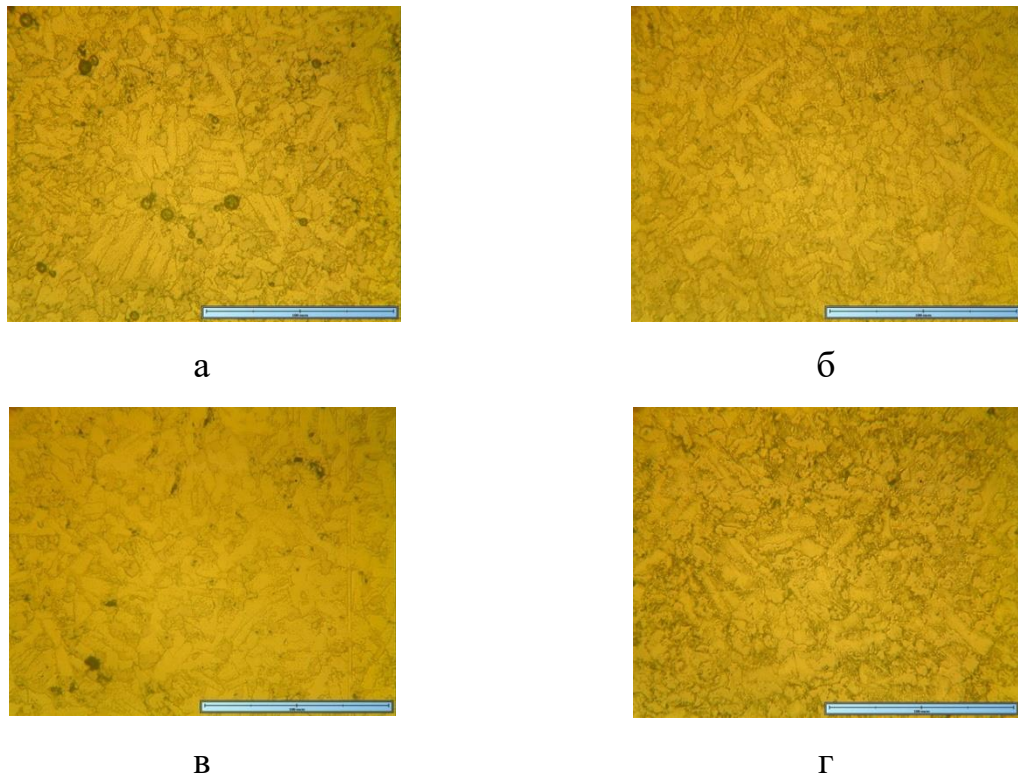


Рисунок 4.2 - Мікроструктура пресовок спечених при температурі 1200⁰С протягом 90 с за один (а), два (б) , три (в) та чотири (г) цикли нагрівання-охолодження.

Зі збільшенням часу витримки вдвічі, до 180с, тенденція змінюється (рис.4.3). При 1 циклі спікання (рис. 4.3а) структура складається майже з однакової кількості витягнутих пластин α -фази, довжиною до 30 мкм, шириною близько 6 мкм та глобул діаметром 8-10 мкм. При збільшенні кількості циклів нагрівання-охолодження, глобул стає значно менше, а пластини збільшуються в розмірах. Після 4 циклів спікання ширина пластин становить в середньому 8 мкм, а довжина порядку 45 мкм (рис. 4.3г).

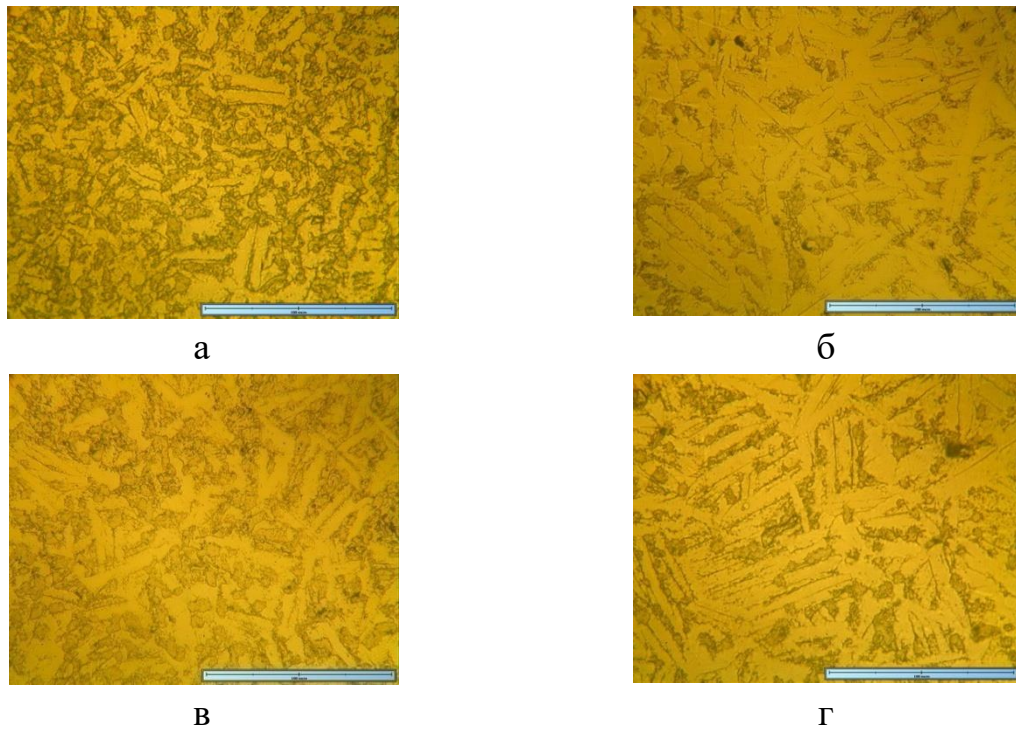


Рисунок 4.3 - Мікроструктура пресовок спечених при температурі 1200°C протягом 180 с за один (а), два (б) , три (в) та чотири (г) цикли нагрівання-охолодження.

Тобто, при збільшенні часу витримки та кількості циклів нагрівання-охолодження під час спікання, структура отриманих пресовок буде переважно пластинчастою з вдвічі більшим розміром зерен. Оскільки процес росту зерна, як і процес спікання пористої пресовки, відбувається внаслідок дифузії атомів титану, то можна стверджувати, що термоциклювання суттєво активує процес ущільнення під час спікання, що задовільно погоджується зі зменшенням пористості пресовок за порівняно короткий час ізотермічної витримки 1,5 – 3 хв, а збільшення кількості циклів і часу витримки сприяє зменшенню кількості дефектів в структурі і, як наслідок, зменшення кількості зародків.

При збільшенні температури спікання до 1350°C (рис.4.4, 4.5), спостерігається аналогічна залежність, проте розмір пластин збільшився на 10-15 мкм, а розмір глобул складав в середньому 5 мкм. При спіканні пресовки протягом чотирьох циклів з часом витримки 180 с (рис. 4.4г) структура складалася переважно з пластин α -фази довжиною 60-70 мкм та шириною 6 мкм.

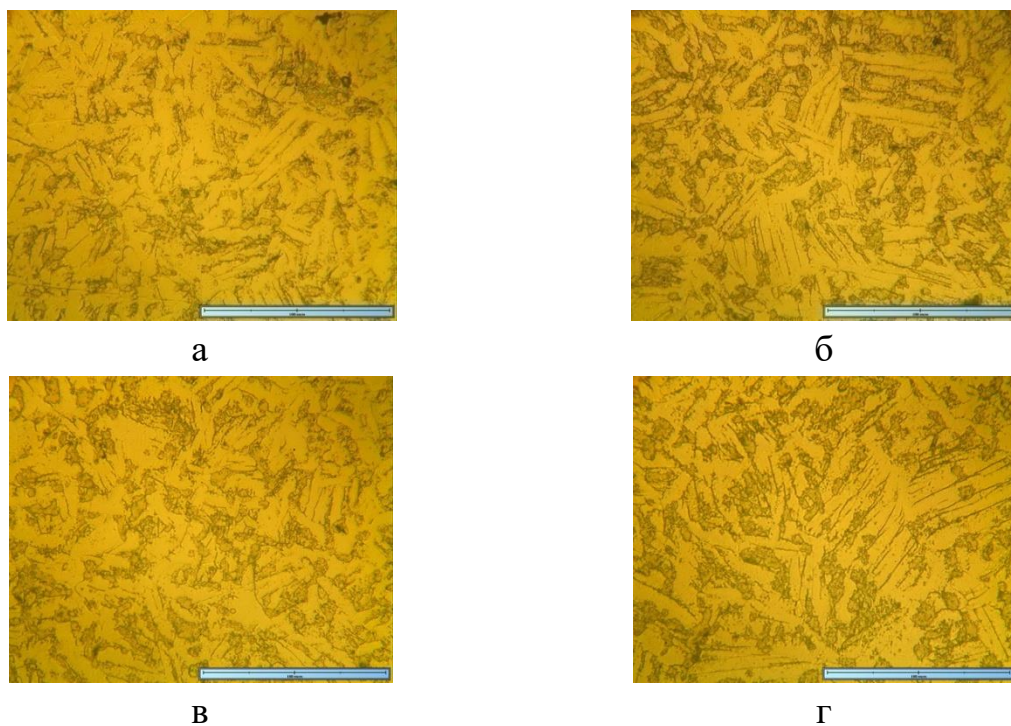


Рисунок 4.4 - Мікроструктура пресовок спечених при температурі 1350⁰С протягом 90 с за один (а), два (б), три (в) та чотири (г) цикли нагрівання-охолодження.

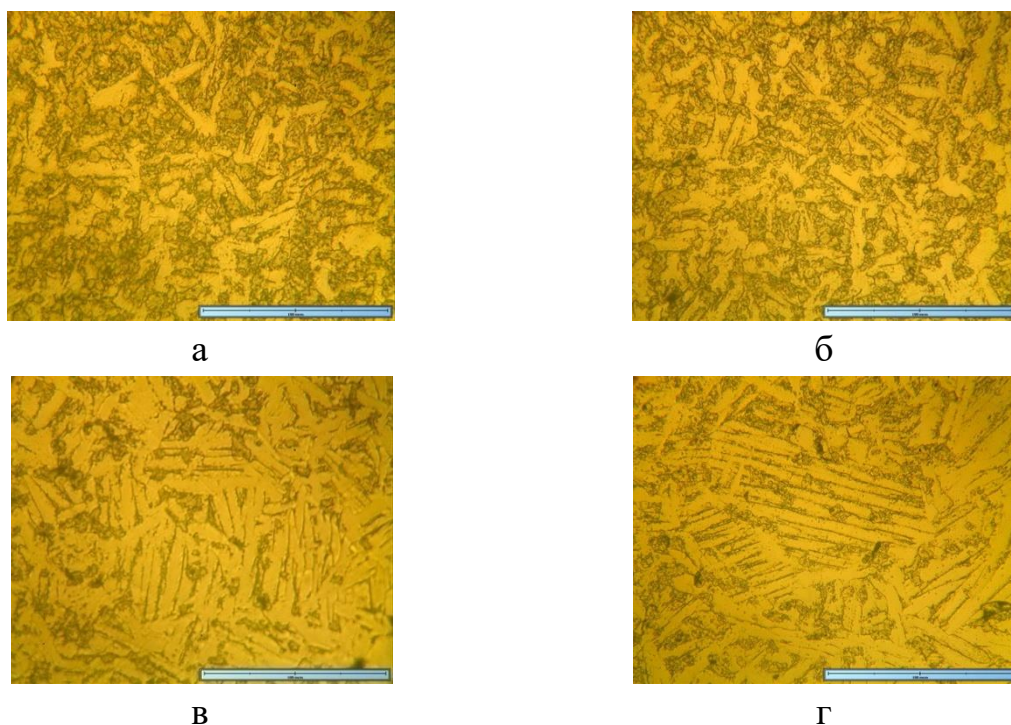


Рисунок 4.5 - Мікроструктура пресовок спечених при температурі 1350⁰С протягом 180 с за один (а), два (б), три (в) та чотири (г) цикли нагрівання-охолодження.

Підвищення температури спікання, часу витримки та кількості циклів буде сприяти утворенню крупно пластинчастої структури з незначним вмістом глобул.

По мірі збільшення всіх вищезгаданих параметрів, пористість зразків знижується, що пов'язане зі збільшенням температури та часу спікання (рис. 4.6).

Зі зменшенням пористості пресовки стають більш міцніші (рис. 4.7), зростає твердість матеріалу пресовки. Причому величина твердості змінюється в залежності від форми та розмірів пластин. Найвищу твердість (186 МПа) має пресовка спечена при температурі 1350⁰С, часі витримки 180 с та 4 циклах спікання. Структура складається переважно з витягнутих пластин довжиною 60-70 мкм та шириною 6 мкм, які протидіють заглибленню індентора у вигляді металевої кульки в матрицю. Для чистого компактного полікристалічного титану твердість коливається в діапазоні 130 – 160 МПа.

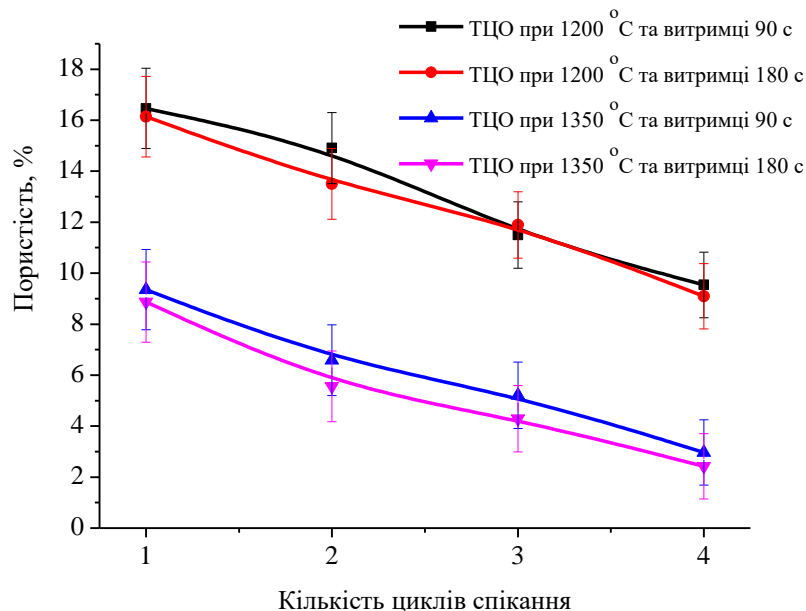


Рисунок 4.6 – Вплив термоциклювання на зміну пористості пресовок титану під час електронно-променевого спікання при різних температурах та часі витримки

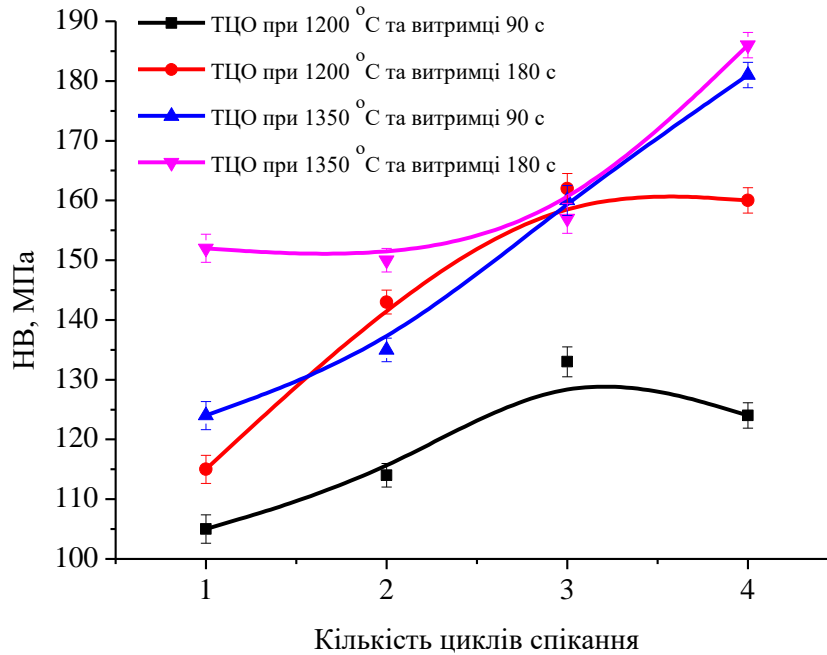


Рисунок 4.7 – Вплив термоциклювання на зміну твердості пресовок титану під час електронно-променевого спікання при різних температурах та часі витримки

В подальшому, за допомогою мікротестера «Мікрон-гама» досліджували модуль Юнга E , характеристику пластичності δ_A та твердість по Меєру НМ спеченого титану в залежності від часу, температури та кількості циклів спікання з використанням діаграми безперервного вдавлювання індентора, яку отримували при індентуванні пірамідою Берковича.

На рис. 4.8, 4.9 зображені діаграми навантаження-деформація для пресовок титану спечених з різною кількістю циклів при температурі 1200 °C та часом витримки 90 с та 180 с відповідно.

При збільшенні часу ізотермічної витримки до 180 с при температурі спікання 1200 °C, пористість дещо знижується (рис. 4.6), підвищується твердість (рис. 4,7), зерна стають більш витягнуті, глобул стає менше, характеристика пластичності дещо знижується (табл. 4.1) та зростає твердість по Меєру, що може бути пов'язане з довшим часом витримки та наклепом.

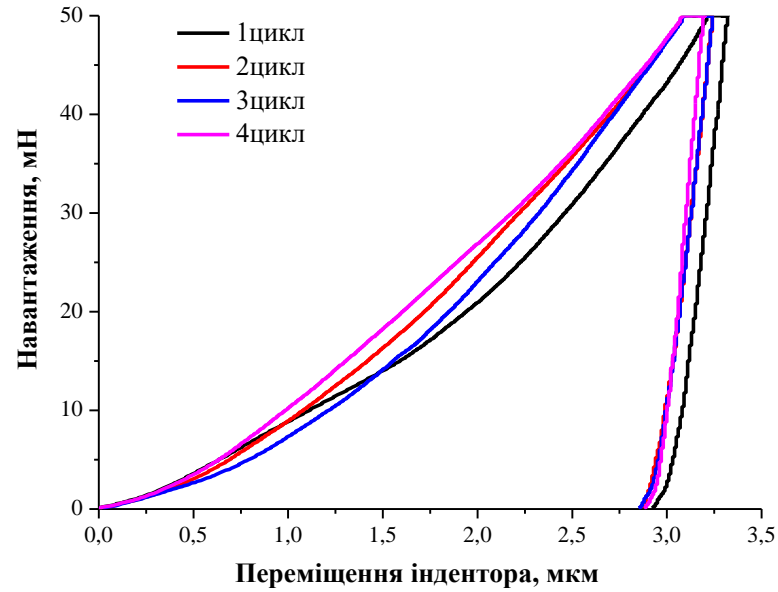


Рисунок 4.8 – Діаграма навантаження-деформація, отримана в площині поперечного перетину пресовок спечених при температурі 1200 °С, з часом витримки 90 с та різною кількістю циклів

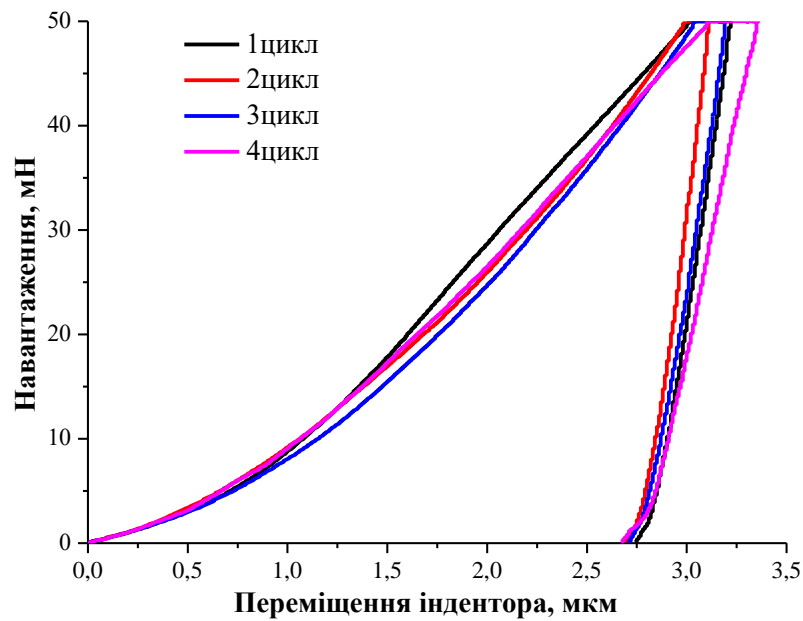


Рисунок 4.9 – Діаграма навантаження-деформація, отримана в площині поперечного перетину пресовок спечених при температурі 1200 °С, з часом витримки 180 с та різною кількістю циклів

Таблиця 4.1 – Мікромеханічні характеристики спечених титанових пресовок при різних режимах ТЦО

№ п\п	Режим термічної обробки	НМ, ГПа	Е, ГПа	δ_A
1	ТЦО при 1200 °С, $\tau=90$ с, 1 цикл	2,15±0,12	92,8±11,2	0,94±0,011
2	ТЦО при 1200 °С, $\tau=90$ с, 2 цикл	2,22±0,14	104,7±8,0	0,95±0,009
3	ТЦО при 1200 °С, $\tau=90$ с, 3 цикл	2,18±0,11	100,1±10,0	0,95±0,01
4	ТЦО при 1200 °С, $\tau=90$ с, 4 цикл	2,25±0,14	102,4±9,2	0,96±0,011
5	ТЦО при 1200 °С, $\tau=180$ с, 1 цикл	1,96±0,21	92,1±13,4	0,92±0,008
6	ТЦО при 1200 °С, $\tau=180$ с, 2 цикл	2,46±0,05	102,9±9,8	0,94±0,012
7	ТЦО при 1200 °С, $\tau=180$ с, 3 цикл	2,52±0,11	91,6±13,1	0,94±0,01
8	ТЦО при 1200 °С, $\tau=180$ с, 4 цикл	2,37±0,15	103,8±10,2	0,942±0,009

При підвищенні температури спікання до 1350 °С, пористість спечених титанових пресовок значно знижується, підвищується твердість (рис. 4.6, 4.7), відповідно змінюються мікромеханічні характеристики. На рис. 4.10, 4.11 зображені діаграми навантаження-деформація для пресовок титану спечених з різною кількістю циклів при температурі 1350 °С та різним часом витримки.

В таблиці 4.2 наведені мікромеханічні характеристики спечених при температурі 1350 °С титанових пресовок з різним часом витримки.

Таблиця 4.2 – Мікромеханічні характеристики спечених титанових пресовок при різних режимах ТЦО

№ п\п	Режим термічної обробки	НМ, ГПа	Е, ГПа	δ_A
1	ТЦО при 1350 °С, $\tau=90$ с, 1 цикл	2,1±0,19	100,4±10,5	0,94±0,015
2	ТЦО при 1350 °С, $\tau=90$ с, 2 цикл	2,28±0,15	106,1±11,0	0,944±0,02
3	ТЦО при 1350 °С, $\tau=90$ с, 3 цикл	2,33±0,18	101,6±9,2	0,93±0,009
4	ТЦО при 1350 °С, $\tau=90$ с, 4 цикл	2,43±0,12	102,2±10,2	0,934±0,015
5	ТЦО при 1350 °С, $\tau=180$ с, 1 цикл	2,38±0,11	99,4±12,9	0,915±0,01
6	ТЦО при 1350 °С, $\tau=180$ с, 2 цикл	2,58±0,23	98,9±11,5	0,92±0,017
7	ТЦО при 1350 °С, $\tau=180$ с, 3 цикл	2,78±0,29	106,1±7,5	0,928±0,015
8	ТЦО при 1350 °С, $\tau=180$ с, 4 цикл	3,32±0,32	107,9±5,5	0,91±0,01

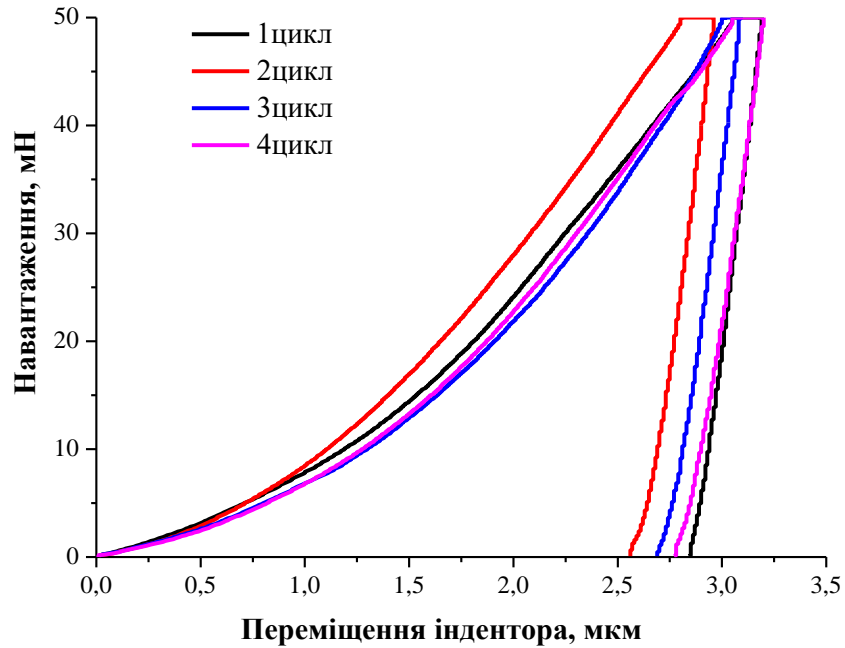


Рисунок 4.10 – Діаграма навантаження-деформація, отримана в площині поперечного перетину пресовок спечених при температурі 1350⁰С, з часом витримки 90 с та різною кількістю циклів

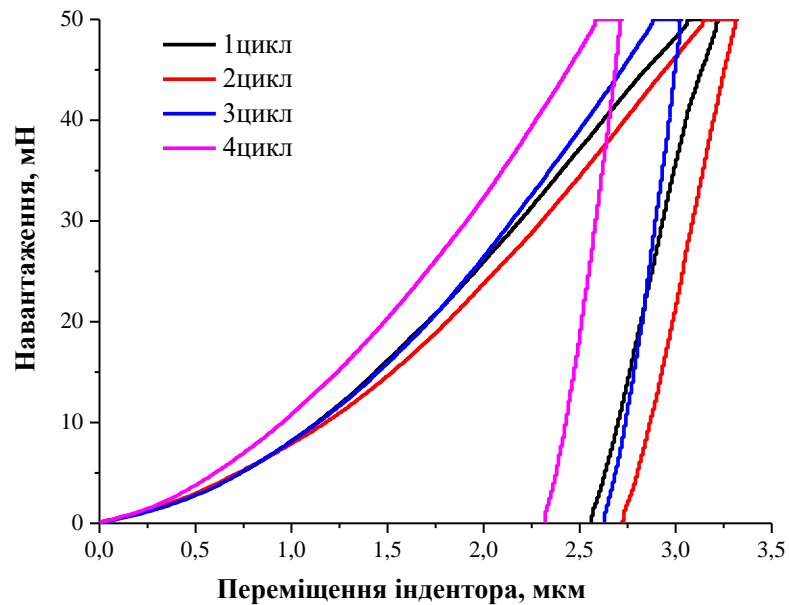


Рисунок 4.11 – Діаграма навантаження-деформація, отримана в площині поперечного перетину пресовок спечених при температурі 1350⁰С, з часом витримки 180 с та різною кількістю циклів

З підвищенням температури спікання твердість збільшується, відповідно дещо знижується характеристика пластичності матеріалу пресовки, в порівнянні з більш низькими температурами. При збільшенні часу витримки при спіканні до 180 с та при 4 циклах спікання, твердість різко зростає і характеристика пластичності знижується, що може бути пов'язане з значним наклепом в об'ємі пресовки.

Для більш повного з'ясування впливу термоциклювання на механічні властивості спечених пресовок були приготовані зразки для випробувань на розтяг згідно з ГОСТ 18227-98, двостороннім пресуванням з наступним спіканням. При пресуванні зразків на механічні випробування пластифікатор не застосовувався, після спікання зразки не піддавалися механічній обробці, для встановлення більш точної залежності впливу температури, часу та кількості циклів на механічні властивості. Відповідно до даних, наведених вище, оптимальний час витримки при спіканні виявився 180 с, при якому зразки мають найменшу пористість. Найкращі механічні характеристики мають зразки при спіканні з 2 та 4 циклами. Саме тому, для подальших досліджень обиралися зразки з ТЦО наведеними в табл. 4.3

Найбільші значення міцності досягаються під час спікання при температурі 1350 °С та 2 циклах нагрівання-охолодження, що задовільно погоджується з мінімальною величиною пористості та розміром зерен титану з переважно пластинчатою структурою. При температурі спікання 1200 °С, пресовки мають достатньо високу пористість, що відображається на невисокій межі міцності.

Таблиця 4.3. Механічні характеристики пресовок титану спечених в умовах термоциклювання.

№ п\п	Режим термічної обробки	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа
1	1-ТЦО при 1200 °С, $\tau= 180$ с, 2 цикли	146,49	196,88
2	2-ТЦО при 1200 °С, $\tau= 180$ с, 4 цикли	237,19	259,24
3	3-ТЦО при 1350 °С, $\tau= 180$ с, 2 цикли	366,1	454,65
4	4-ТЦО при 1350 °С, $\tau= 180$ с, 4 цикли	346,73	428,12

Окрім того, фрактографічним аналізом мікроструктури поверхонь зламів спечених титанових пресовок встановлено, що при температурі спікання 1200°C та 2 циклах нагрівання-охолодження під час спікання (рис. 4.12 а) поверхня зламу представляє собою глибокі впадини та виступи, на вершинах виступів переважно спостерігається в'язкий характер руйнування, на схилах між виступами та впадиною формується гладенька поверхня, внаслідок крихкого транскристалітного відколу. Крім того, в'язкий характер зламу спостерігається у впадинах, причому ділянки в'язкого руйнування розташовані під різними кутами. Наявна псевдо пластичність, обумовлена структурною деформацією каркасу і частинок порошку, конгломеровані частинки спеченого порошку входять в зчеплення чисто механічно, причому змінюється напружено-деформований стан окремих ділянок та вид їх локального навантаження, що і призводить до псевдо пластичної поведінки тіла в цілому. Також, в даному випадку, на міцність має суттєвий вплив і пористість зразка.

При збільшенні кількості циклів спікання (рис. 4.12 б) в структурі зламу переважає в'язкий інтеркристалітний злам ямочного типу, проте присутня область, в якій наявна площина конгломерату. В даній мікрообласті слідів руйнування не виявлено. Данна область відіграє роль концентратора напружень. Також, на невисокі значення межі міцності (табл. 4.3) впливає залишкова пористість. Тобто, даної температури і часу не достатньо для повного проходження процесу спікання та отримання безпористих, достатньо міцних зразків.

При підвищенні температури спікання до 1350°C (рис. 4.12 в) пористість пресовки зменшується, міцність підвищується. Характерний в'язкий інтеркристалітний злам ямочного типу, але спостерігаються і зони транскристалітного крихкого зламу. Ці зони розташовані у вигляді великих комірок, тобто структура зламу схожа на матрицю з в'язким зломом, з армуючими сотами, котрі руйнуються крихко, що задовільно пояснюється

найбільшим значенням межі міцності (табл. 4.3). Це свідчить про формування міцних міжчастинних контактів, тобто процес спікання проходить повніше.

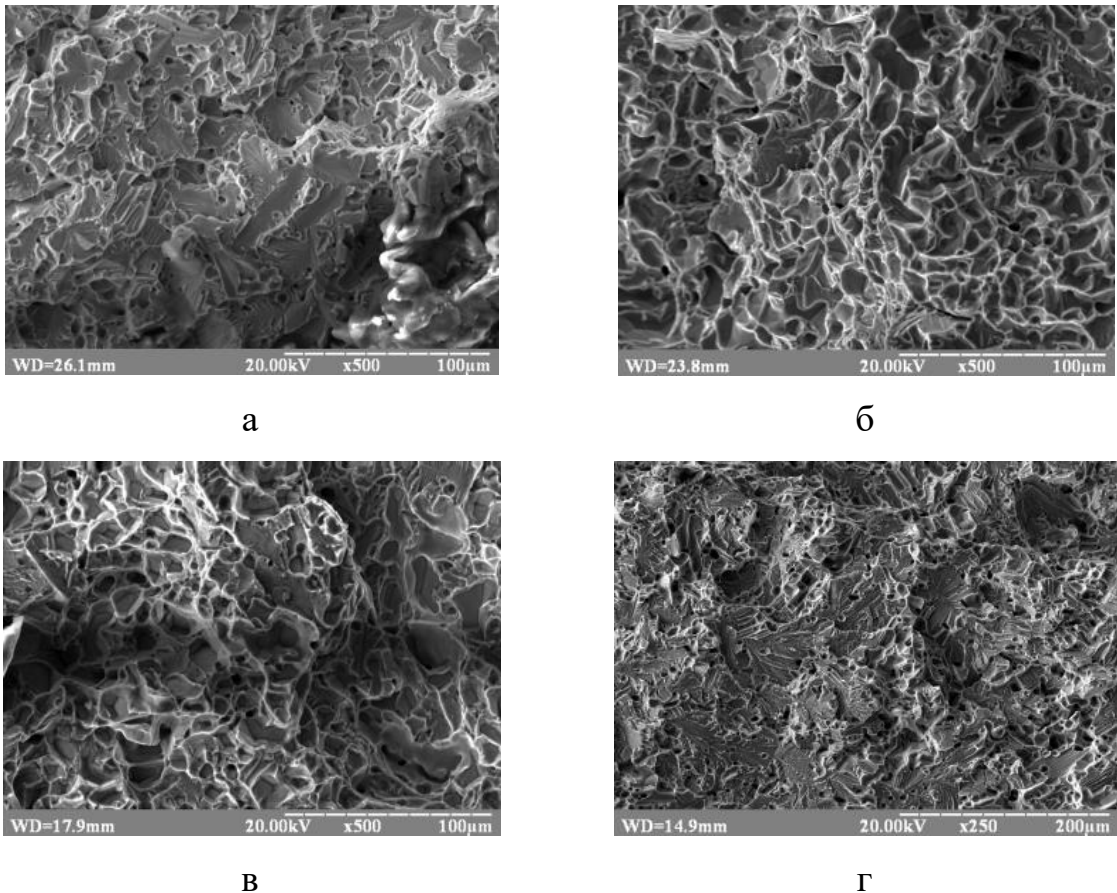


Рисунок 4.12 – Мікроструктури зламів титанових пресовок спечених електронно-променевим методом в умовах термоциклювання з часом витримки 180 с: а- 1200 °С, 2 цикли; б- 1200 °С, 4 цикли; в- 1350 °С, 2 цикли; г- 1350 °С, 4 цикли.

При збільшенні кількості циклів спікання пресовки спостерігається в'язко-крихкий транскристалітний злам (рис. 4.12 г), але відбувається зменшення межі міцності, що пов'язано зі збільшенням розміру зерен та їх видовженням.

З підвищенням температури, часу та кількості циклів спікання зменшується пористість від 16% до 3%, що позитивно впливає на механічні властивості пресовок. 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°С 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.

Термоциклювання в межах фазового переходу $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ титану сприяє збільшенню твердості та зменшенню пористості спеченої пресовки на 20-30 %, в порівнянні з спіканням за один цикл нагрівання-охолодження при одному і тому ж часі ізотермічної витримки. 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.

4.2 Вплив механічних коливань на кінетику дегідрування і формування структури пресовок із порошку TiH_2 під час електронно-променевого спікання

Атомарний водень, який виділяється при нагріванні гідриду титану, є ефективним очисником металу від таких домішок, як кисень та хлор. Кисень у вихідному порошку TiH_2 знаходиться в трьох станах: у вигляді адсорбованих на поверхні молекул H_2O , прошарку оксиду титану, а також розчиненого в кристалічній ґратці. Вакуумне нагрівання веде до десорбції молекул H_2O з поверхні порошку, а атомарний водень, що виділяється з кристалічної ґратки на поверхню - до відновлення шару TiO_2 . Експериментально зафіксоване виділення парів HCl в температурному інтервалі дегідрування свідчить про здатність водню очищати титан від домішок хлору [115].

Оскільки 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, то концентрація водню в газовій фазі визначається швидкістю розкладання гідриду титану. Тому, в подальшому вивчали вплив інтенсифікації процесу виділення водню, шляхом накладання механічних коливань, на ущільнення, чистоту, формування структури та механічні властивості пресовок під час електронно-променевого спікання.

Пресовки нагрівались в електронно-променевої установці “ЭЛА-6” з (рис. 4.13) та без накладання механічних коливань. Частота механічних коливань складала 22 кГц. На рис. 1 зображена схема підводу механічних коливань.

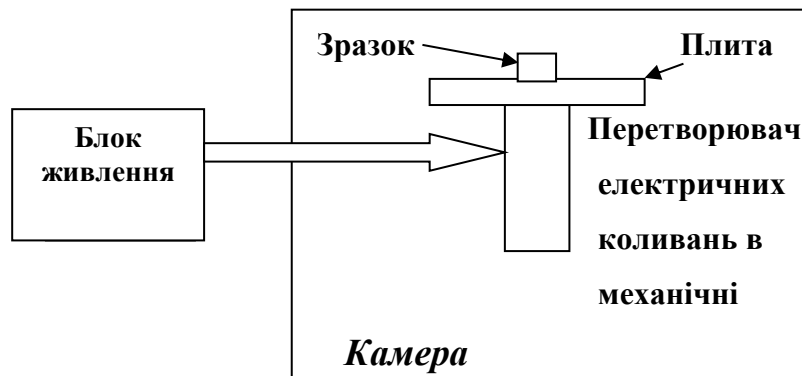


Рисунок 4.13 – Схема підводу механічних коливань до зразка в процесі спікання

Для визначення впливу механічного коливання на структуру титанових сплавів було обрано зразки виготовлені з литого ВТ1-0 методом прокатки. Відпал проводився у електронно-променевої установці «ЕЛА-6» (при $T=1000^{\circ}\text{C}$) вище температури поліморфного перетворення для дослідження зміни внутрішнього напруження та розмірів зерен.

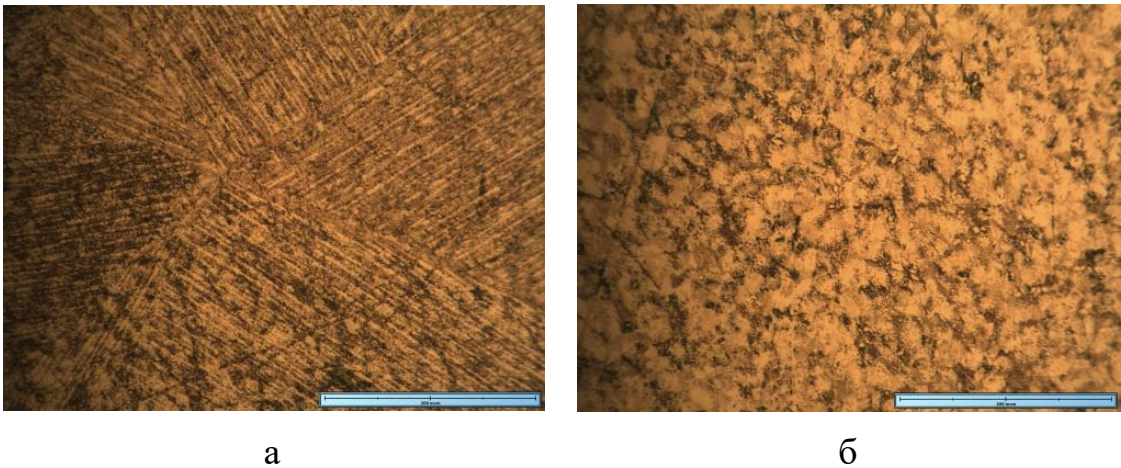


Рисунок 4.14 – Мікроструктура відпалених зразків ВТ1-0 без накладання (а) та з накладанням (б) механічних коливань.

Після відпалу без накладання механічних коливань, розмір зерна збільшився (рис. 4.14 а), а при відпалі з накладання механічних коливань відбулося зменшення зерна (рис. 4.14 б). Під час накладання на зразок механічних коливань виникають додаткові напруження, зародки дислокацій, викривлення кристалічної ґратки, що, в свою чергу, призводить до збільшення кількості зародків у об'ємі зразку.

Термообробка сформованих пресовок складалася з двох послідовних стадій: дегідрування і спікання. На першій стадії досліджувався вплив механічних коливань на швидкість газовиділення водню (рис.4.15).

Дегідрування проходило за наступним режимом: нагрівання зі швидкістю 15 град/с до температури 400 °С, витримка, при якій проходить видалення основної кількості водню, нагрів зі швидкістю 5,5 град/с до температури 700 °С 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

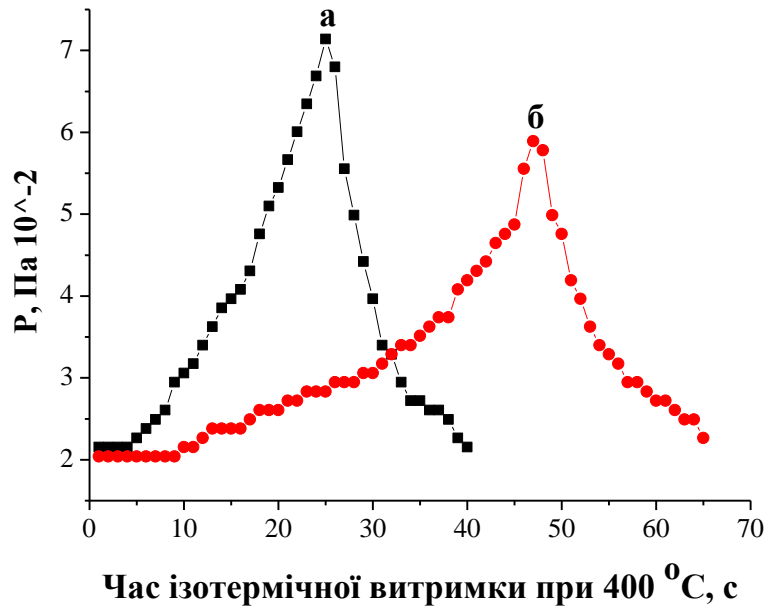


Рисунок 4.15 – Кінетика процесу виділення водню при дегідруванні TiH_2 з накладанням (а) та без накладання механічних коливань (б).

Встановлено, що при накладанні механічних коливань швидкість виділення водню зростає більш ніж вдвічі (рис. 4.15). 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.

Процес ущільнення пресовок під час спікання визначається концентрацією в матеріалі частинок порошку надлишкових точкових та лінійних дефектів, які зникають на перших етапах спікання вже протягом декількох секунд [116, 117]. Застосування гідриду титану з одночасним накладанням механічних коливань в процесі спікання призводить до активації спікання за рахунок інтенсивного подрібнення зерна в процесі спікання та впливає на мікроструктуру сплавів, макро- і мікронапруження, кути разорієнтації блоків мозаїки, щільність дислокацій [118].

Спікання дегідрованих пресовок проходило при температурі $1300^{\circ}C$ зі швидкістю нагрівання до температури спікання $5,5$ град/с та охолодження –

21град/с з часом витримки 5 хвилини. Методом гідростатичного зважування визначалася пористість зразків після спікання. Пресовки отримані спіканням без накладання механічних коливань мали пористість вищу (5,5 %), в порівнянні з пресовками отриманими з накладанням механічних коливань (3,2 %), що пояснюється прискоренням дифузійних процесів та більш повним заліковуванням пор.

Зйомкою від поверхні пресовки, методом рентгенофазового аналізу, встановлено, що пресовки які спікалися з накладанням механічних коливань, являють собою титан. При спіканні без накладання механічних коливань на поверхні пресовки виявлено в незначній кількості (~2,2%) (рис. 4.16 а) оксид титану, що підтверджується і структурами поверхні спечених титанових пресовок, що представлені на рис. 4.17.

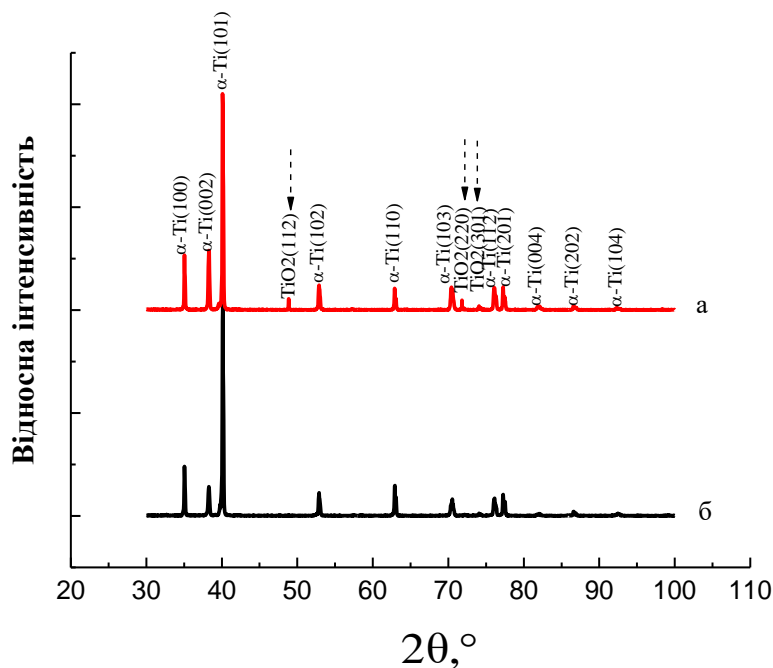
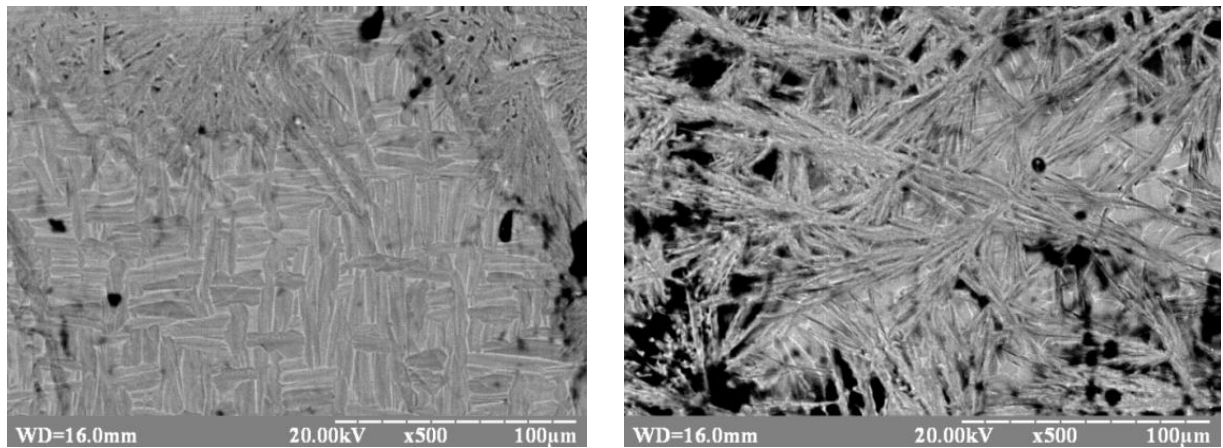


Рисунок 4.16 – Дифрактограми, отримані від поверхні зразків титану спечених без накладання (а) та з накладанням (б) механічних коливань.



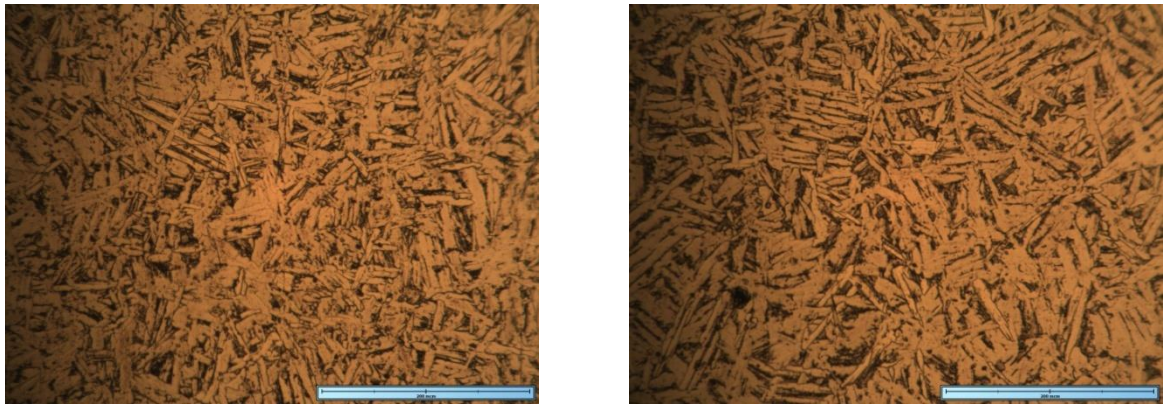
а

б

Рисунок 4.17 – Мікроструктура поверхні титану спеченого з (а) та без (б) накладання механічних коливань.

За рахунок прискорення потоку водню, що виділяється із пресовки у випадку накладання механічних коливань, залишковий кисень, що завжди присутній в проточному вакуумі, не встигає адсорбуватися на поверхні титанової пресовки. Попри те, що причиною утворення прошарку оксиду на пресовках, що спікаються без накладання механічних коливань, є залишковий кисень робочої атмосфери камери, в об'ємі пресовок кисень не виявлено. Зйомкою від шліфа методом рентгенофазового аналізу встановлено, що спечені пресовки знаходяться в однофазному стані і являють собою α -Ті з ГПУ граткою.

На рисунку 4.18 (а, б) представлені мікроструктури, протравлені 50% розчином HNO_3 в гліцерині, пресовок отриманих при спіканні електронним променем з накладанням механічних коливань (рис. 4.18 а) та без (рис. 4.18 б).



а

б

Рисунок 4.18 – Мікроструктура титану спеченого з (а) та без (б) накладання механічних коливань.

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 (рис.4.18 а), 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). Міцнісні

властивості сплавів визначаються не стільки зміною величини напружень I роду, скільки їх абсолютним значенням і знаком, не стільки зміною розмірів блоків мозаїки, скільки їх зменшенням. Перерозподіл дислокацій і вакансій також незначно характеризує ступінь зміцнення матеріалу[118].

Руйнування сплавів відбувається в більшій мірі під дією напружень розтягування. Стискаючі напруження знижують чутливість матеріалу до концентраторів напружень. Стискаючі напруження можуть виникати внаслідок більш швидкого розкладання гідриду титану і зменшення періоду гратки матеріалу частинок титану, що спеклися на перших стадіях в міцний безперервний каркас. Стискаючі напруження активують процеси ущільнення пористої пресовки, складаючись з силами поверхневого натягу на міжчастинних перешийках та в порах пресовки, і тим самим активують процес ущільнення під час спікання, що і забезпечує більш низькі значення пористості пресовок, спечених за умови накладання механічних коливань. Досконалість та більш висока міцність міжчастинних контактів у спечених матеріалах, як правило, супроводжується зростанням модуля пружності та міцності спечених пресовок.

Тому, в подальшому за допомогою мікротестера «Мікрон-гама» досліджували характеристику пластичності δ_A спеченого титану з використанням діаграми безперервного вдавлювання індентора (рис. 4.19), яку отримували при індентуванні пірамідою Берковича.

Характеристику пластичності δ_A розраховували за відношенням площ на діаграмі безперервного вдавлювання, як частку роботи, що витрачена на пластичну деформацію A_p до загальної роботі індентування A_t , тобто за співвідношенням площ під кривими навантаження і розвантаження за формулою:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t}, \quad \delta_A = \frac{A_p}{A_t} = 1 - \frac{A_e}{A_t} \quad (4.1)$$

де A_p , A_e та A_t – відповідно, робота, що витрачається на пластичну, пружну і загальну деформацію при індентуванні; A_e – площа під кривою розвантаження; A_t – площа під кривою навантаження, $A_p = A_t - A_e$.

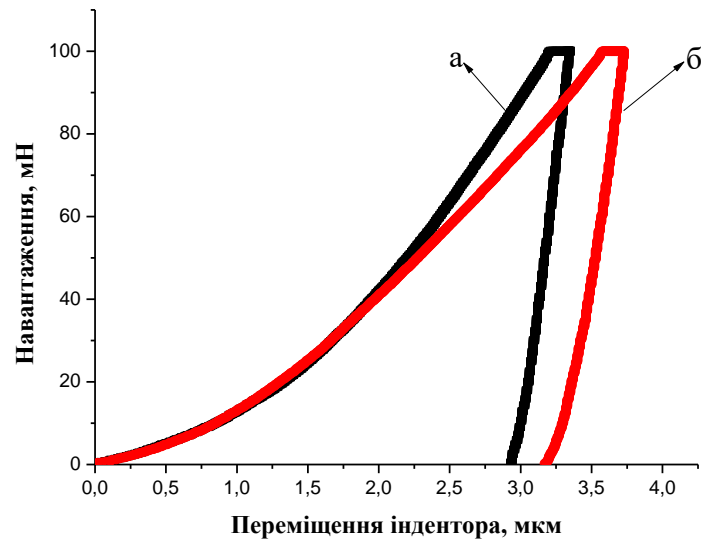


Рисунок 4.19 – Діаграма навантаження-деформація, отримана в площині поперечного перетину пресовок спечених з (а) та без (б) накладання механічних коливань.

Характеристика пластичності δ_A , яка встановлюється методом безперервного вдавлювання при мікро- та наноіндентуванні, є аналогом безрозмірного параметра пластичності δ_H , що визначається при статичних випробуваннях, як частка пластичної деформації в загальній пружно-пластичній деформації під індентором та характеризує здатність матеріалу до формозміни в процесі деформації, яка залишається після зняття навантаження.

Відповідно до таблиці 4.4, при спіканні пресовки з накладанням механічних коливань характеристика пластичності дещо вища, ніж у пресовки спеченої без накладанням механічних коливань, що може бути пов'язано з анізотропією. Щоб переконатися, що в даному випадку, такі домішки, як кисень та вуглець не вплинули на властивості спечених пресовок, за допомогою методу мас спектроскопії було визначено їх вміст, данні наведені в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4. Вплив умов спікання на пластичність титану та вміст домішок у спечених титанових зразках

Умови спікання	Пластичність		Вміст домішок, %	
	δ_A , відн. од.	δ_H , відн. од.	Кисень	Вуглець
Литий титан	–	0,97*	–	–
З накладанням механічних коливань	0,84	0,897	0,393	0,069
Без накладання механічних коливань	0,81	0,901	0,392	0,07

* За даними роботи [107]

В результаті механічних випробувань на стиснення спечених пресовок встановлено, що додаткове накладання механічних коливань в процесі спікання підвищує межу міцності на стиснення спечених титанових пресовок більше, ніж в два рази, в порівнянні з литим титаном марки VT1-0 (табл. 4.5).

Таблиця 4.5 – Межа міцності при стисненні

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

Підвищення міцності спеченого титану свідчить про активацію процесу утворення міжчастинних контактів під час спікання порошкової пресовки і формування більш досконалих границь зерен в спеченому матеріалі, внаслідок активації процесів масопереносу, обумовленого тривалим

генеруванням точкових дефектів в матеріалі частинок пресовки внаслідок виділення атомів водню. Окрім того, електронно-променеє спікання сприяє утворенню більш дрібнопластинчастої структури (25-45 мкм), що також може призводити до підвищення міцності спеченого матеріалу.

4.3. Висновки до розділу №4

Виходячи з вищевикладеного, можна зробити наступні висновки:

1. Встановлені закономірності активованого спікання пресовок із порошків гідриду 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 зі спіканням за один цикл нагрівання-охолодження при одному і тому ж часі ізотермічної витримки.

2. 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.

3. 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 активації процесів ущільнення, а також дозволяє сформувати стискаючі напруження в пресовці.

РОЗДІЛ 5

ХІМІЧНІ МЕТОДИ АКТИВУВАННЯ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ

Титан-матричні композити (ТМК) володіють комплексом характеристик, що визначає їх використання у сферах де перевага віддається низькій питомій вазі та корозійній стійкості. Проте, їх застосування значно обмежене в таких галузях, як автомобіле- та літакобудування через порівняно високу вартість та реакційну активність щодо взаємодії з газами атмосфери, особливо при високій температурі [119]. Як правило, при створенні матричних композитів зміцнююча та матрична фази повинні бути термомеханічно та термодинамічно сумісні [120]. Серед тугоплавких сполук найбільш високу термодинамічну, кінетичну і термомеханічну сумісність з титаном мають TiV і TiC [121,122].

5.1 Вплив кількості добавки бору та методу спікання на ущільнення та формування мікроструктуру та властивостей пресовок із порошку гідриду титану

Відомо, що незначні добавки бору ($\leq 0,5$ мас. %) до традиційних титанових сплавів помітно змінюють їх мікроструктуру і властивості [123], а також сприяють очищенню від небажаних домішок, завдяки утворенню сполуки B_2O_3 , яка має високу пружність пари. При температурі вище $450^\circ C$, ця сполука є леткою, а нижче цієї температури кристалізується на стінках камери і не потрапляє до зразка [124]. Бор повністю розчиняється в розплаві титану, однак практично не розчиняється у твердому стані ($\leq 0,05$ мас. % при $750^\circ C$). При легуванні титану бором ($> 1,64$ мас. %) виділяється тугоплавка TiV-фаза, що зміцнює металеву матрицю. Саме тому боридне зміцнення може бути перспективним для підвищення жароміцності титанових сплавів [125-129].

Враховуючи те, що розмір та кількість фазових складових композиту, що формується в результаті дифузійної взаємодії залежить від концентрації вихідних компонентів, температури та часу, а при температурах вищих за

1000 °C реалізується реакційна взаємодія, що протікає в режимі самогоріння з виділення великої кількості тепла, актуальним є дослідження концентраційної залежності ущільнення та формування мікроструктури пресовок із суміші порошоків бору та гідриду титану. У разі використання порошоків гідриду титану, можуть реалізовуватися газофазні механізми перенесення бору, оскільки водень утворює з бором газоподібні борани [130].

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 доєвтектичного, евтектичного і заєвтектичного складу були приготовані суміші порошоків TiH₂ з додаванням 1,9, 3,1, та 3,8 об.% В. Термообробка пресовок складалася з двох послідовних стадій: дегідрування і спікання. Спікання дегідрованих пресовок проходило при температурі 1300°C з часом витримки 5 хвилин в електронно-променевої установці “ЭЛА-6” та 1 година у вакуумній печі СНВЛ 1.3.1/16М1.

Встановлено, що під час швидкісного нагрівання електронним променем (300 град/хв) до температур спікання 0,9 від температури плавлення евтектики в системі В-Ti (1540 °C) спікання таких сумішей спочатку відбувається в присутності рідинної фази, що зникає під час утворення продуктів спікання. При цьому активується ущільнення пресовок до високощільного стану ($\Pi=1,5-3,5\%$). Незначне зростання пористості спеченого композиту, зі збільшенням вмісту у вихідній суміші порошку бору (рис. 5.1) може бути обумовлено, як незавершеністю процесів ущільнення при спіканні, так і фазовими й структурними перетвореннями, що призводять до додаткового утворення пор (розпуханню) попередньо спресованих пресовок при нагріванні. Причому, при радіаційному спіканні пористість в два рази вища, що пов'язане, в першу чергу, з умовами нагрівання та довшим часом перебування в камері печі та утворенням монобориду і дибориду титану (на границі матриця-включення), що фіксуються мікроскопічним та рентгенофазовим аналізом, в результаті дифузійної взаємодії в твердій фазі при температурі 1350 °C.

Підвищення швидкості нагрівання зменшує час дифузійної взаємодії титану з бором та з адсорбованими, хемосорбованими домішками та залишковими газами вакуумної атмосфери печі. Тому, під час електронно-променевого нагрівання на поверхні частинок титану утворюється менше прошарків боридних фаз, в яких швидкість дифузії компонентів зменшується. Окрім того, наявність непасивованих в результаті дифузійної взаємодії контактів між частинками порошку титану та бору сприяє активації реакційної взаємодії, яка протікає з на порядок більшою швидкістю в режимі горіння, що саморозповсюджується [131].

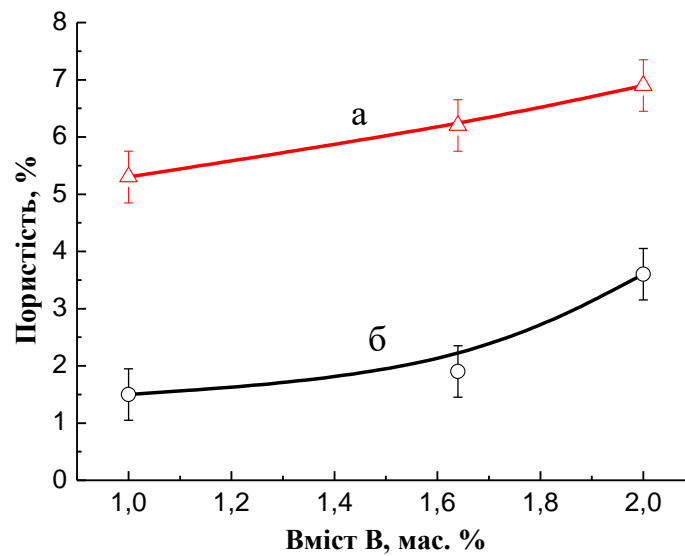


Рисунок 5.1 – Вплив кількості бору на пористість пресовок із порошку гідриду титану спечених в умовах радіаційного (а) та електронно-променевого (б) нагрівання

Оскільки атомний радіус бору (0,91 Å) відрізняється від атомного радіусу титану (1,46 Å) на ~ 40 %, то при вмісті бору більше 0,05 % (при 750 °С) не може утворювати твердий розчин заміщення в титані, а утворює з ним сполуки TiB (до 48-50 ат. % В), Ti₃B₄ (50-57 ат.% В), TiB₂ (65-67 ат.% В) [132]. При температурі < 884 °С і малому вмісті бору в системі Ti–В присутні дві фази: α-Ti та TiB. Таким чином, включення TiB, які виділяються по межах зерен, надають зміцнювальний ефект [133,134].

За даними дифрактометричних досліджень (рис.5.2), пресовки із суміші порошоків TiH_2 та В після електронно-променевого спікання знаходяться в двофазному стані і являють собою титанову матрицю з включеннями бориду титану TiB і відрізняються лише кількісним співвідношенням титану та боридної фази. При радіаційному спіканні окрім титану та бориду титану з'являється ще й фаза дибориду титана, що пов'язано з умовами спікання.

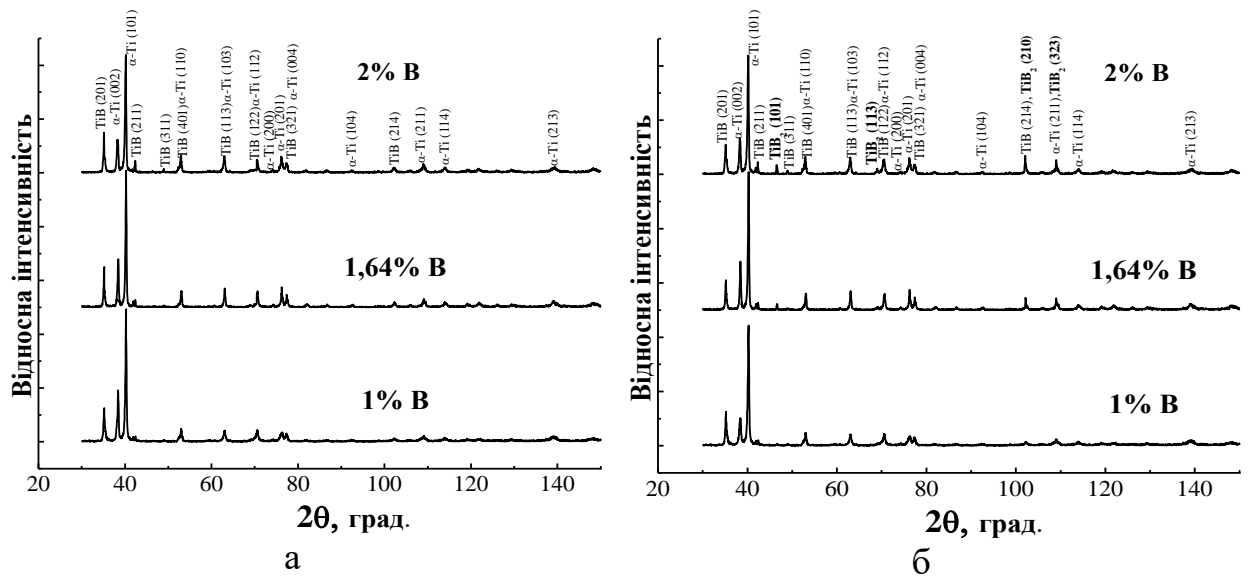
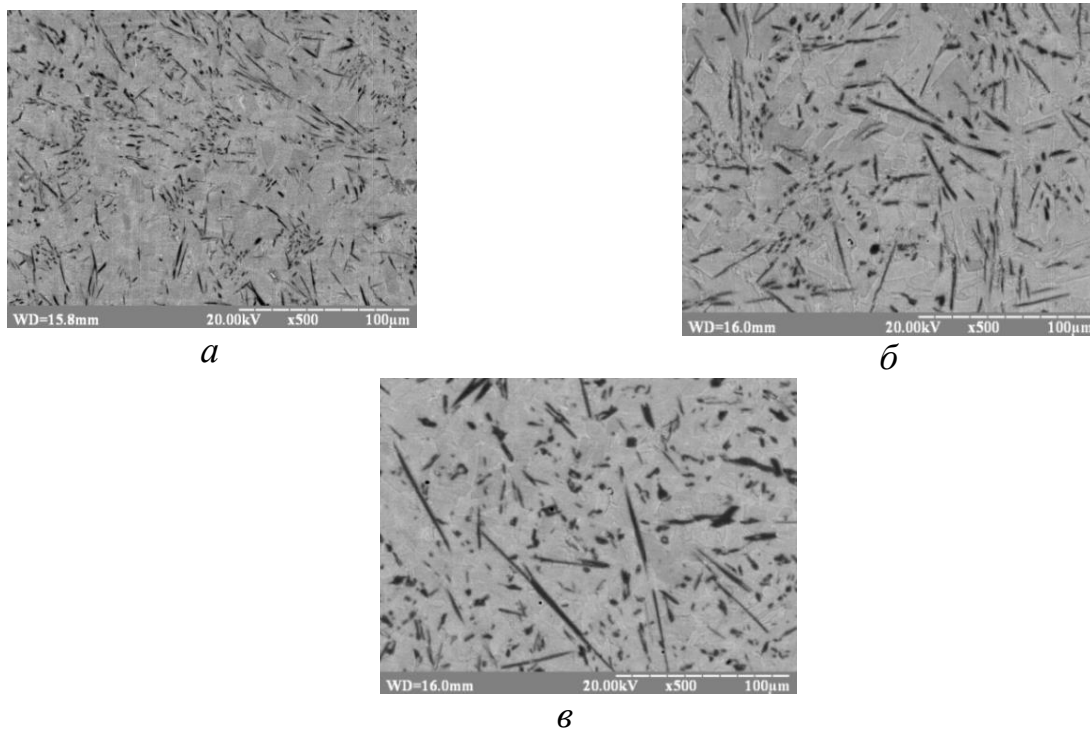


Рисунок 5.2 – Спектри рентгенівської дифракції пресовок з порошку гідриду титану з різним вмістом В, що спечені в умовах електронно-променевого (а) та радіаційного (б) нагрівання

Спечені пресовки являють собою матрицю з титану та включень бориду титану (рис.5.3, 5.4). При спіканні в умовах швидкісного електронно-променевого нагрівання за рахунок проходження екзотермічної реакції і локального плавлення відбувається утворення голкоподібних боридних включень.

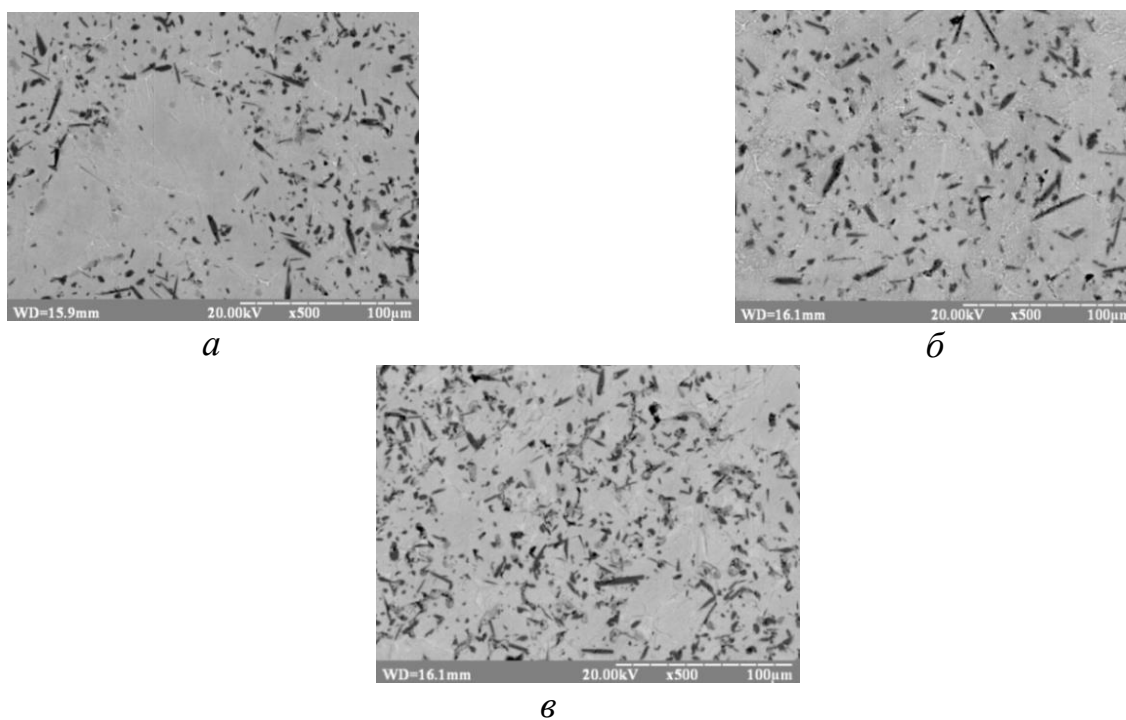
Скорочення часу спікання в даних умовах призводить до збереження їх витягнутої форми (рис. 5.5 а) і самоармування титанової матриці, тоді як під час радіаційного спікання, за рахунок збільшення часу спікання, більш повно проходять дифузійні процеси і бор встигає більш рівномірно розподілитися і продифундувати в титанову матрицю, формуючи більш рівновісні, в 2-3 рази

менші за довжиною (рис. 5.5 б), включення боридної фази, рівномірно розподілені по всьому об'єму.



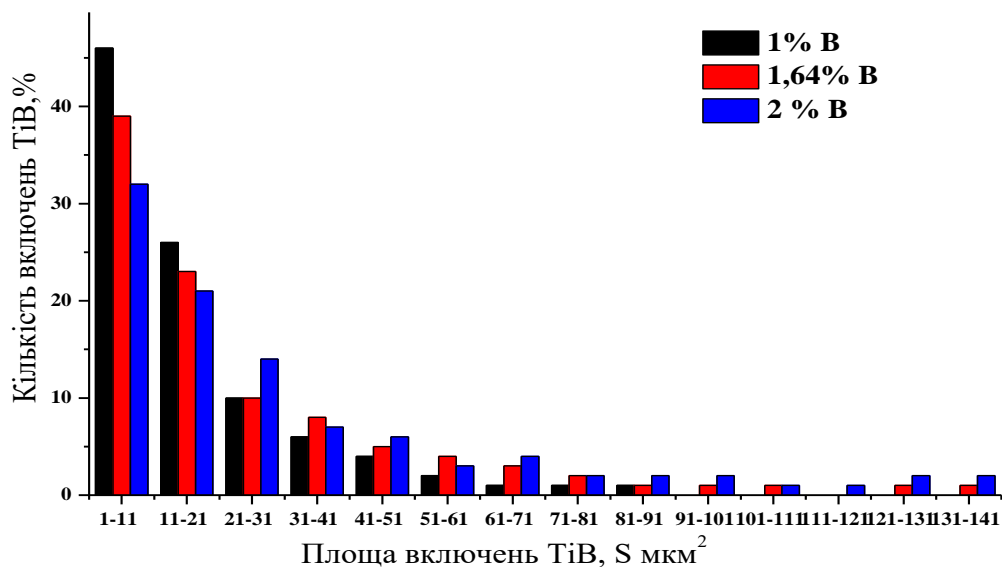
a - $Ti + 1,9\%V$; *б* - $Ti + 3,1\%V$; *в* - $Ti + 3,8\%V$

Рисунок 5.3 - Мікроструктури пресовок з суміші TiH_2+V після електронно-променевого спікання

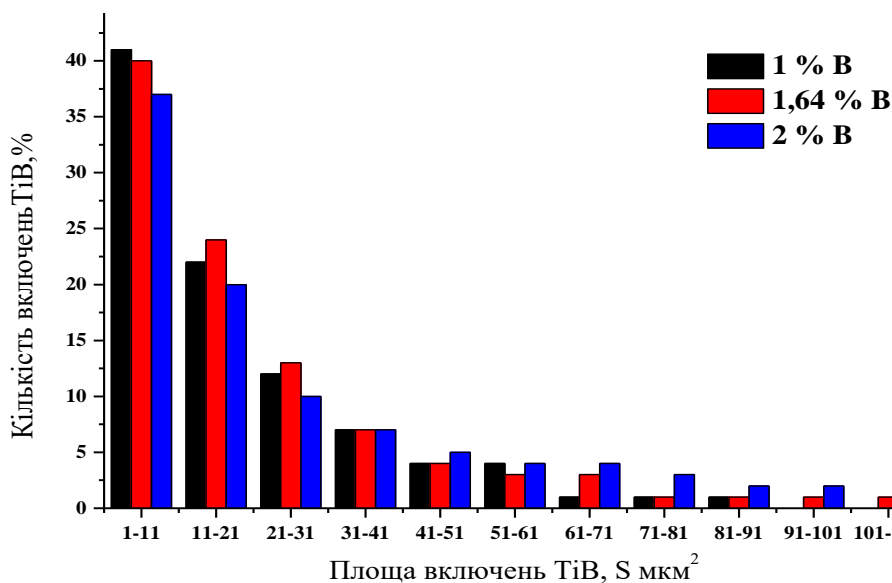


a - $Ti + 1,9\%V$; *б* - $Ti + 3,1\%V$; *в* - $Ti + 3,8\%V$

Рисунок 5.4 - Мікроструктури пресовок з суміші TiH_2+V після радіаційного спікання



a



б

Рисунок 5.5 – Розподіл за розмірами (по площі) включень TiB в залежності від кількості введеного бору у вихідну суміш при електронно-променевому (а) та радіаційному (б) спіканні

Для оцінки загальної твердості композиту проводилося дослідження твердості по Бринеллю (рис. 5.6) для пресовок, спечених з суміші порошків гідриду титану з бором (1,9, 3,1, та 3,8 об.%).

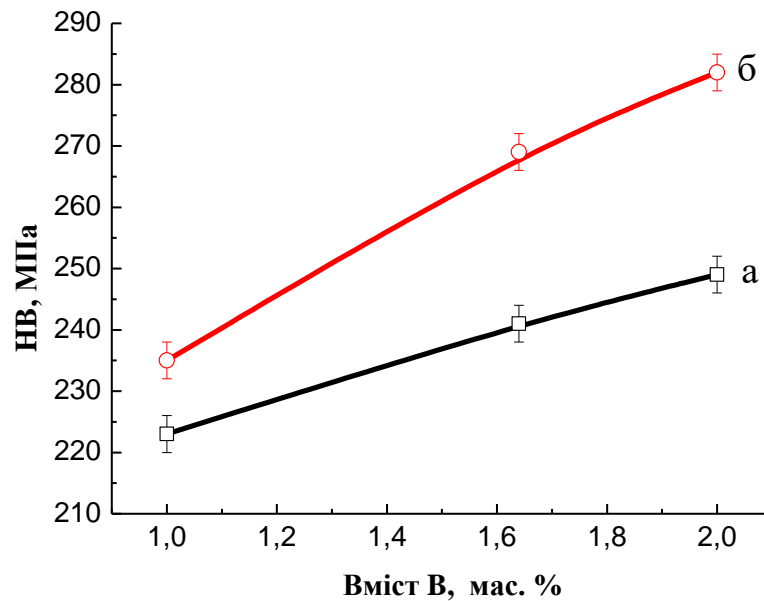


Рисунок 5.6 – Вплив кількості бору на твердість по Брінелю пресовок із порошку гідриду титану спечених в умовах електронно-променевого (а) та радіаційного (б) нагрівання

При радіаційному спіканні твердість має більше значення, що пов'язане, в першу чергу, з більшою концентрацією та дисперсністю включень TiB. Окрім того, збільшення тривалості спікання призводить до більш повного протікання процесу хімічної взаємодії і утворення на границі розподілу матричної та моноборидної фази, більш твердої фази дибориду титану, проте на дифрактограмах дана фаза слабо ідентифікується, що пов'язане з незначним її вмістом. При електронно-променевому нагріванні за рахунок більш швидкого нагріву та охолодження прошарок із дибориду не встигає утворитися. На вищі значення твердості пресовок при радіаційному спіканні також впливають і домішки кисню та вуглецю, яких при радіаційному спіканні утворюється значно більше, що відповідає попереднім дослідженням.

За допомогою апаратно-програмного комплексу для дослідження структурних змін деформованого матеріалу було встановлено вплив умов спікання, мікроструктури і фазового складу на межу міцності на стиснення спечених пресовок композиту Ti-TiB, табл. 5.1.

Таблиця 5.1 – Вплив способу нагрівання на межу міцності при стисненні пресовок із суміші порошків гідриду титану та бору

Вміст В, %	Електронно-променеве спікання		Радіаційне спікання	
	$\sigma_{\text{пц}}^c$, МПа	σ_g^c , МПа	$\sigma_{\text{пц}}^c$, МПа	σ_g^c , МПа
1	798	1128	723	1051
1,64	617	1323	640	1208
2	652	1372	650	1169

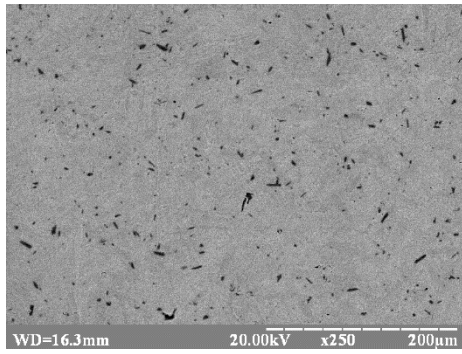
При електронно-променевому та радіаційному спіканні збільшення вмісту бору в вихідній суміші сприяє збільшенню кількості включень TiB, що сприяє збільшенню межі міцності на стиснення, що свідчить про зменшення пластичності, але збільшення міцності композиту. Як відомо, чистий титан є відносно пластичним матеріалом, але зі збільшенням вмісту фази бориду титану в композиті зростає доля складової, менш здатної до пружної деформації, і реалізується механізм зміцнення через блокування руху дислокацій. Проте, у випадку радіаційного спікання межа міцності дещо нижча за рахунок збільшення пористості вдвічі і кількості домішок кисню в порівнянні з електронно-променевим спіканням. Менші значення твердості та вища міцність пресовок, спечених в умовах електронно-променевого спікання, свідчить про позитивний вплив армування стрижневими боридними включеннями на механічні властивості титан-матричних композитів.

5.2 Закономірності ущільнення та формування мікроструктури сплавів системи гідрид титану-диборид титану під час електронно-променевого спікання

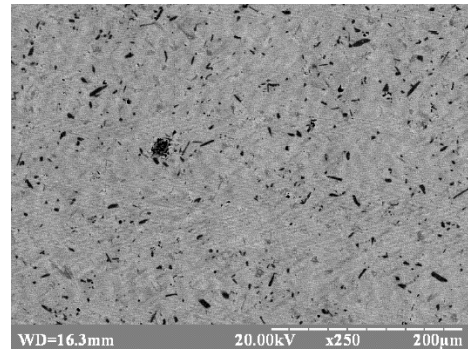
Для вивчення структури і властивостей ТМК отриманих з суміші порошків TiH₂ та TiB₂ при електронно-променевому спіканні протягом 5 хвилин та температурі 1300 °С, були приготовані суміші доевтектичного, евтектичного і заевтектичного складу TiH₂ з TiB₂ (0,86; 1,72; 4,6 та 8,6 об. %).

Включення бориду титану мають витягнутість форми в десятки разів меншу (рис. 5.7), 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, а також пов'язано з більшим розміром частинок бориду титану (10-15 мкм), в порівнянні з аморфним бором (менше 0,2 мкм). Тобто, не відбувається утворення рідинної фази, що активує як ущільнення, так і ріст боридних включень в переважно одному напрямку. При додаванні у вихідну суміш 8,6 об. % TiB_2 (заевтектичний склад), крім бориду титану в матриці лишаються і частинки дибориду титану, які розміщуються на границях зерен матричної фази в невеликих кількостях, що також підтверджується дифрактометричним рентгенівським аналізом (рис. 5.8).

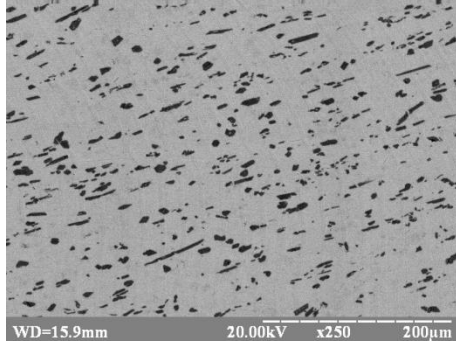
Пористість отриманих композитів (рис. 5.9) вища, в порівнянні з композитами, що спікалися з додаванням бору (рис. 5.1), це пов'язано з більшою на порядок дисперсністю порошку бору і, тому, більшою на порядок площею поверхні реакційної взаємодії між частинками титану та аморфного бору в пресовці, яка спікається.



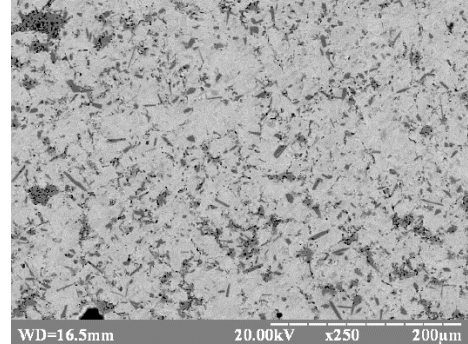
а



б



в



г

а - Ti + 0,86%TiB₂; б - Ti + 1,72%TiB₂; в - Ti + 4,6%TiB₂; г - Ti + 8,6%TiB₂

Рисунок 5.7 - Мікроструктури пресовок з суміші TiH₂ + TiB₂ після електронно-променевого спікання

При спіканні суміші з TiB₂ пористість зростає у всьому концентраційному інтервалі (рис. 5.9), так як збільшення концентрації тугоплавкої складової призводить до коагуляції частинок порошку і, відповідно, до зменшення площі реакційної взаємодії між диборидом титану і титаном, що спричиняє зменшення швидкості ущільнення пресовки.

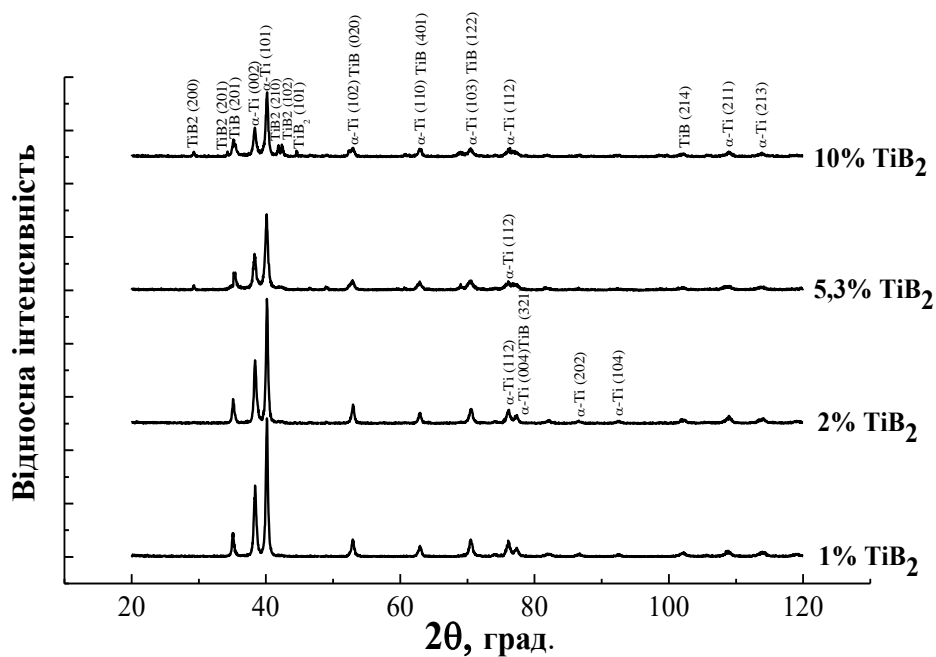


Рисунок 5.8 – Спектри рентгенівської дифракції пресовок з порошку гідриду титану з різним вмістом TiB₂, що спечені в умовах електронно-променевого нагрівання

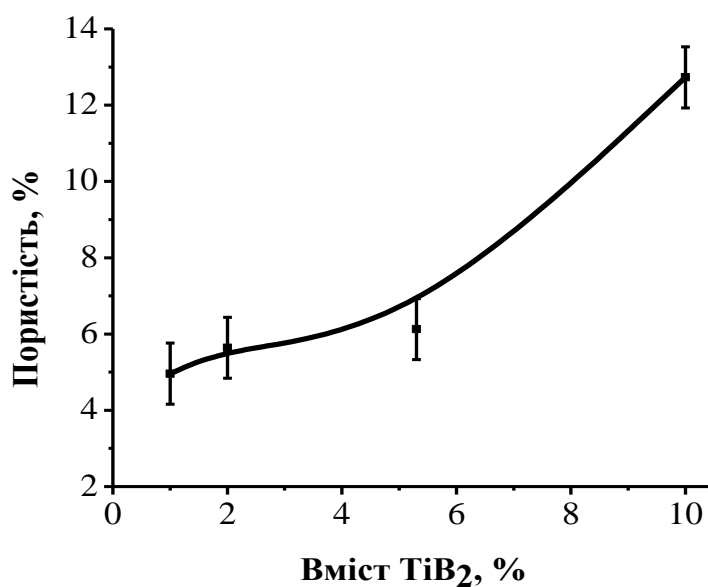


Рисунок 5.9 – Вплив кількості дибориду титану на пористість пресовок із суміші порошків гідриду та дибориду титану, під час електронно-променевого спікання

Для з'ясування міцності міжчастинних контактів під час електронно-променевого спікання пресовок, вимірювали твердість по Бринеллю та міцність спечених композиційних матеріалів.

Встановлено, що твердість пресовок зростає по мірі збільшення концентрації частинок диборидної складової у доевтектичних і евтектичному сплавах. Найвищі значення твердості досягаються на пресовках з евтектичною концентрацією, що задовільно узгоджується зі зростанням поверхні контакту між частинками порошку дибориду титану та титану (рис. 5.10). У заевтектичному сплаві відбувається зменшення твердості за рахунок коагуляції частинок порошку дибориду титану та внаслідок зростання пористості композиційного матеріалу вцілому.

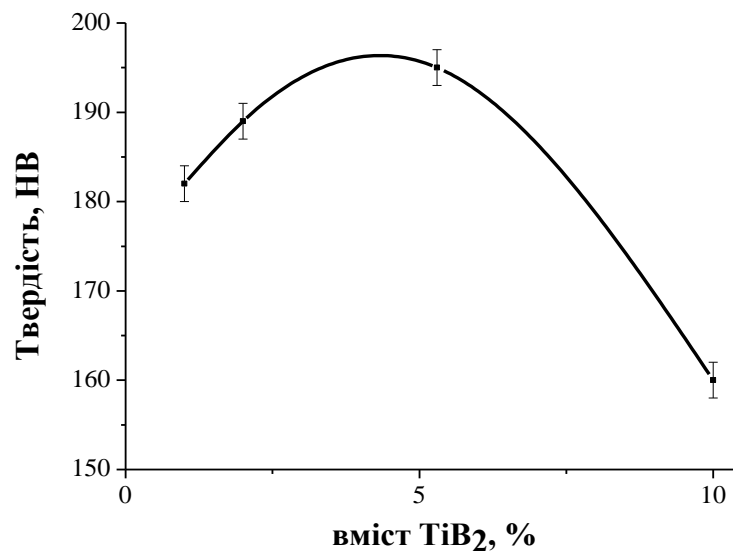


Рисунок 5.10 – Вплив кількості дибориду титану на твердість пресовок із порошку гідриду титану спечених в умовах електронно-променевого нагрівання

Випробуваннями на міцність в умовах розтягування та за допомогою апаратно-програмного комплексу для дослідження структурних змін деформованого матеріалу, було встановлено вплив мікроструктури і фазового складу на межу міцності на розтягування та стиснення спечених пресовок композиту Ti-TiB, табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Вплив кількості добавки TiB_2 на механічні властивості титан-матричного композиту

Вміст TiB_2 , об. %	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %	$\sigma_{\text{щ}}^c$, МПа	σ_B^c , МПа
0,86	-	-	11	1052	1595
1,72	-	-	14	1040	1798
4,6	730	868,6	18	1050	1845
8,6	-	-	-	537	1005

Зі збільшенням вмісту дибориду титану у вихідній суміші, відбувається підвищення міцності композитів доевтектичного і евтектичного складів, у заевтектичного складу межа міцності на стиснення різко знижується (табл. 5.2), за рахунок збільшення пористості.

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 зі зразками, отриманими при спіканні гідриду титану з бором, що обумовлено формуванням структурного стану з більш рівномірним розподілом і меншими розмірами фазових складових композиційного матеріалу.

5.3 Вплив технологічних параметрів процесу хімічно-активованого спікання, структуро- та фазоутворення сплавів системи гідрид титану-карбід бору

Використання карбиду бору [135-137], як легуючої добавки до титан-матричного композиту, дає змогу отримати матеріал складу $Ti-TiB-TiC$ за рахунок армування і одночасної реакції B_4C з Ti при нагріванні. Механічній характеристики такого матеріалу вищі, аніж в титан-матричного композиту, легovanого TiB . Різні методи отримання цього композиту або подальшої

термообробки дозволяють підвищити ці показники. Такий композит буде мати покращені значення міцності, ударної в'язкості та міцності на згин при підвищеній твердості [138].

Активацію процесу ущільнення порошків 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% B_4C .

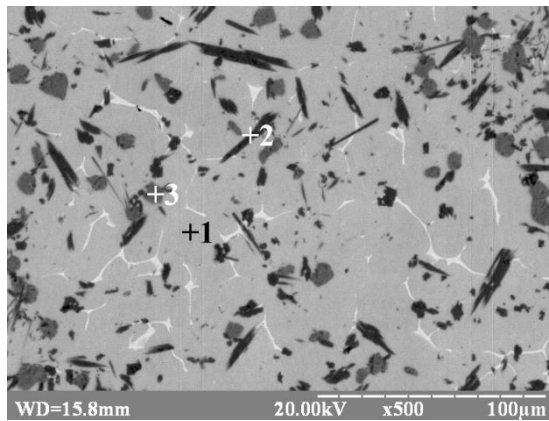
Термообробка пресовок складалася з двох послідовних стадій: дегідрування і спікання. Спікання дегідрованих пресовок проходило при температурі $1300^{\circ}C$ з часом витримки 5 хвилин в електронно-променевої установці "ЭЛА-6" та 1 година у вакуумній печі СНВЛ 1.3.1/16М1. Пористість зразків після термообробки визначали методом гідростатичного зважування та кількісного металографічного аналізу.

По характеру мікроструктур встановлено, що спікання при температурах 0,8 від температури плавлення евтектик системи Ti-B-C пресовок із суміші порошків 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.

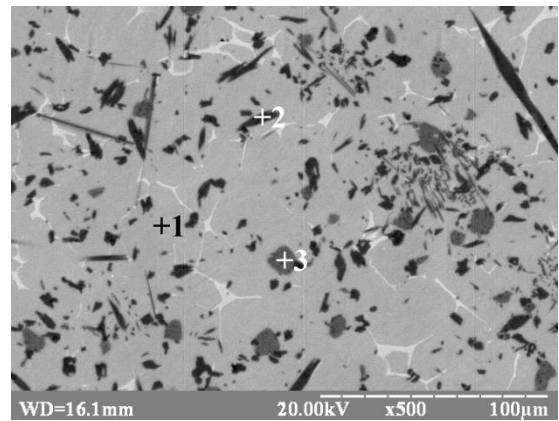
Зі збільшенням кількості зміцнюючої фази, загальна пористість матеріалу збільшується, що пов'язано зі зменшенням ефективного коефіцієнта дифузії. Пористість зразків отриманих при радіаційному і електронно-променевому спіканні майже однакова і для складів 2,8 і 5,6 об.% B_4C у вихідній суміші становить 8 і 10 % відповідно, проте при вмісті карбіду бору 10,9 об.% при радіаційному спіканні пористість збільшується до 15,5%, при

електронно-променевому - лишається на рівні 12%. Залишкова пористість обумовлена фазовими й структурними перетвореннями, що призводять до додаткового утворення пор (розпухання) попередньо спресованих пресовок при нагріванні, а також недостатнім часом витримки.

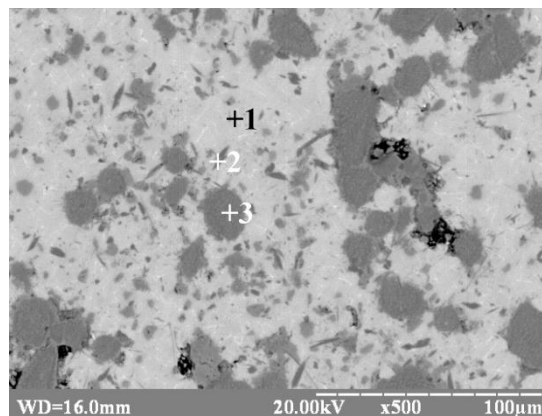
За даними металографічних досліджень, спечені зразки являють собою матрицю з титану (т.1 рис. 5.11), пронизану голкоподібними включеннями бориду титану (т.2 рис. 5.11), дрібними включеннями карбіду титану (т.3 рис. 5.11) та частинками B_4C , що підтверджується дифрактометричними дослідженнями (рис.5.12). Ступінь коагуляції зростає по мірі збільшення кількості частинок карбіду бору у вихідній суміші та збільшення часу спікання.



а



б



в

а - $TiH_2 + 2,8\%B_4C$; б - $TiH_2 + 5,6\%B_4C$; в - $TiH_2 + 10,9\%B_4C$

Рисунок 5.11. Мікроструктури пресовок з суміші TiH_2+B_4C після радіаційного спікання

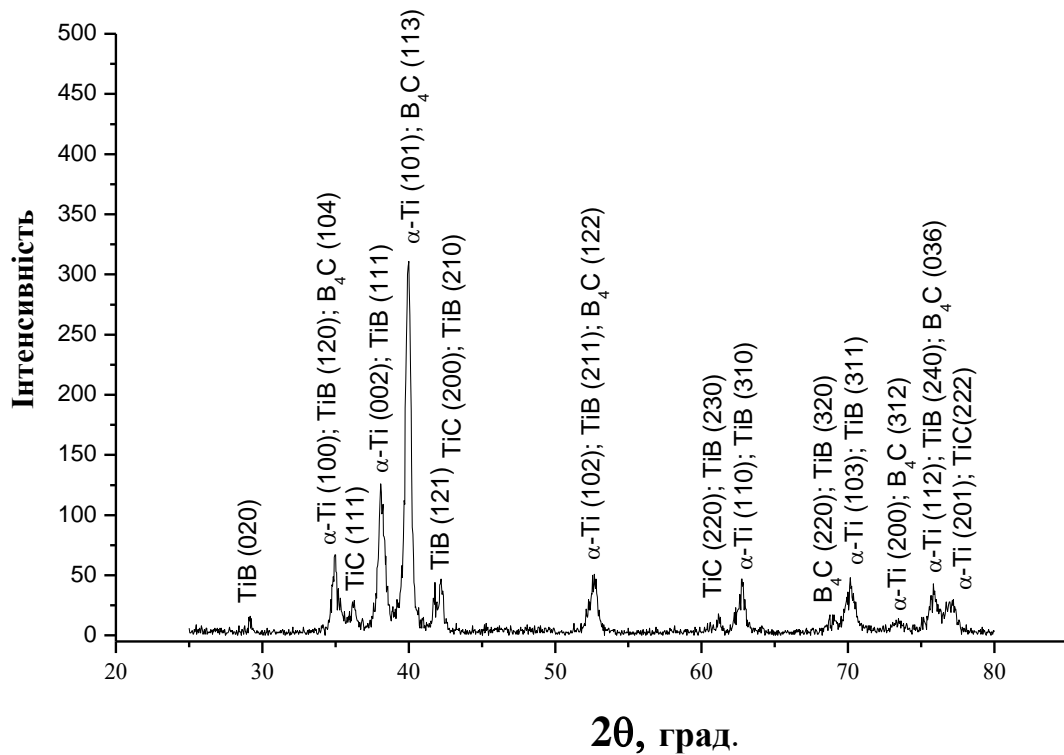
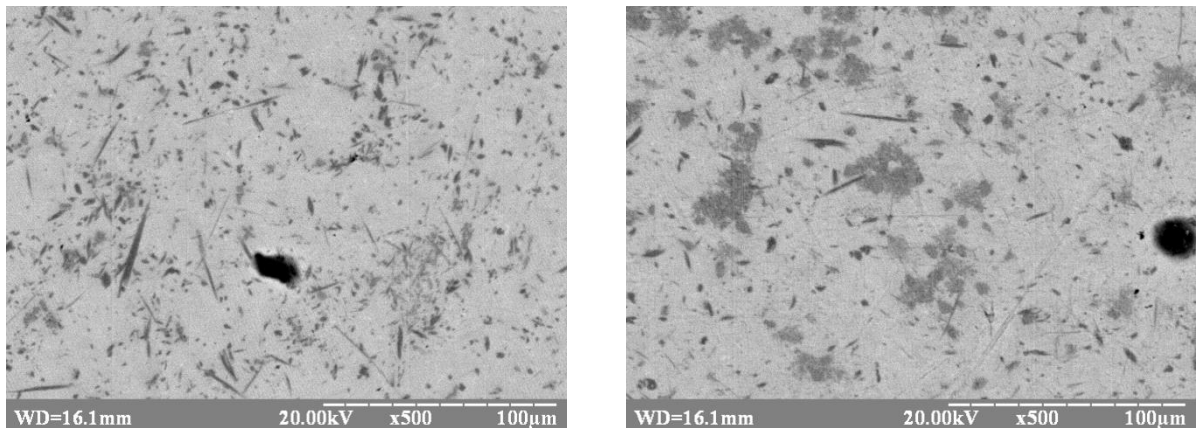


Рисунок 5.12 – Спектри рентгенівської дифракції пресовок з порошку гідриду титану та B_4C , що спечені в умовах електронно-променевого та радіаційного нагрівання

Зі збільшенням кількості карбіду бору у вихідній суміші (2,8, 5,6 об.%), збільшується кількість армуючої фази, розміри включень карбіду і бориду титану майже однакові, проте при збільшенні B_4C , у вихідній суміші спостерігаються залишки непрореагуваного карбіду бору. І при вмістах 10,9 об.% B_4C їх частка становить порядку 50%.

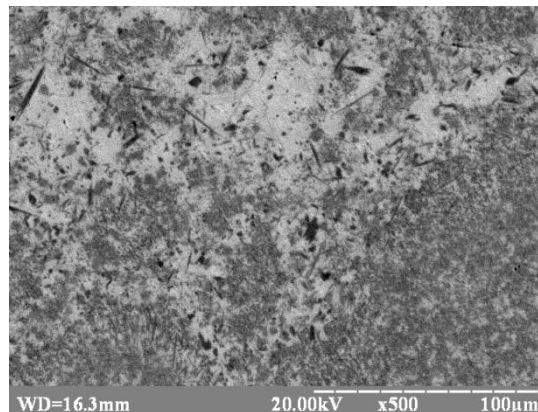
На рисунку 5.13 зображені мікроструктури зразків, отриманих спіканням суміші гідриду титану та карбіду бору (2,8, 5,6 та 10,9 об.%) електронним променем. Структура даного сплаву також являє собою матрицю з титану із голкоподібними включеннями бориду титану та дрібними глобулярними включеннями карбіду титану. При даному методі спікання реакція між B_4C та TiH_2 проходить не повною мірою, за рахунок малого часу спікання, і на мікроструктурах чітко видно частинки карбіду бору (рис. 5.13 а, б), які почали дифундувати в об'єм зразка, і набули дендритоподібної форми.

При вмісті 10,9 об.% карбіду бору у вихідній суміші спостерігається більш повне проходження реакції і утворення дрібнозернистої структури, адже при швидкісному нагріванні та температурах вищих за 1000 °С реалізується реакційна взаємодія що протікає в режимі самогоріння з виділення великої кількості тепла.



а

б



в

а - $TiH_2 + 2,8\%B_4C$; б - $TiH_2 + 5,6\%B_4C$; в - $TiH_2 + 10,9\%B_4C$

Рисунок 5.13 – Мікроструктури пресовок з суміші $TiH_2 + B_4C$ після електронно-променевого спікання

Для оцінки загальної твердості композиту від вмісту зміцнюючої фази проводилося дослідження твердості по Бринеллю (рис. 5.14).

При вмістах 2,8 і 5,6 % B_4C 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 % B_4C у вихідній суміші, навпаки, твердість підвищується у зразків спечених електронним променем (428 МПа) за рахунок меншої пористості, а також більшої кількості непрореагуваного карбиду бору, який має найвищу твердість в порівнянні з боридом і карбідом титану. Дану тенденцію мають і значення межі міцності на стиск (табл. 5.3).

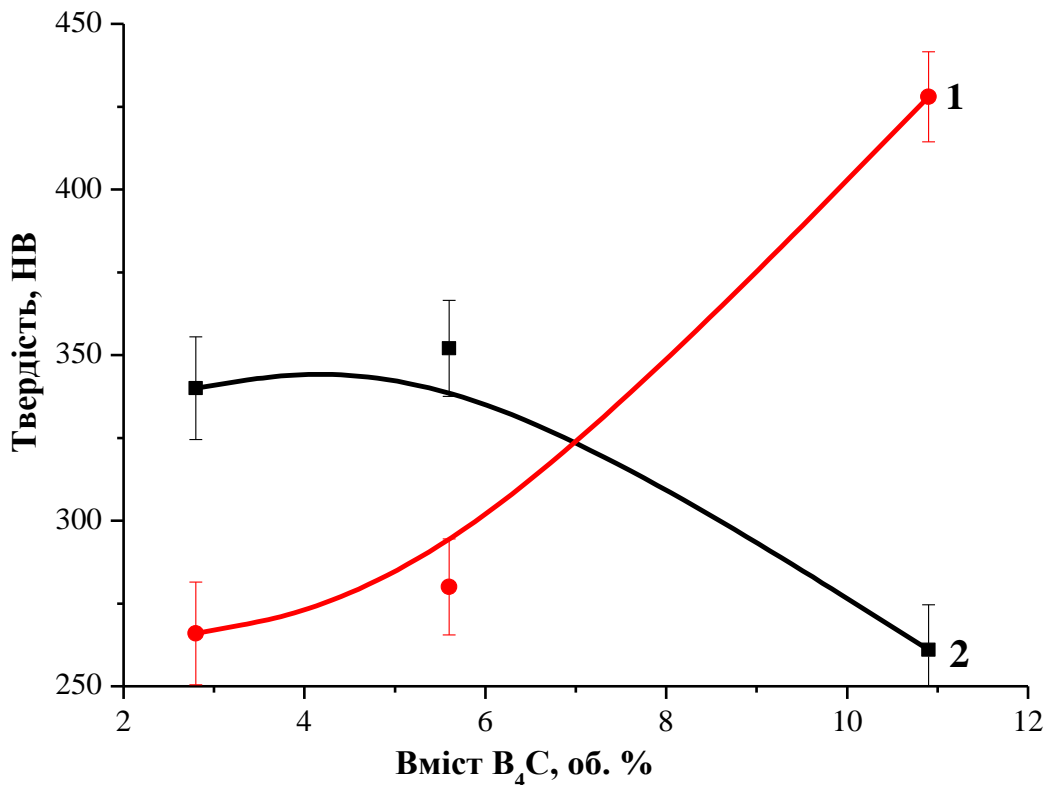


Рисунок 5.14 – Вплив кількості карбиду бору на твердість по Брінелю пресовок із порошку гідриду титану спечених в умовах електронно-променевого (1) та радіаційного (2) нагрівання

Таблиця 5.3 – Вплив способу нагрівання на межу міцності при стисненні пресовок із суміші порошоків гідриду титану та карбіду бору

Вміст V_4C_3 , об %	Електронно-променеве спікання	Радіаційне спікання
	σ_{σ}^c , МПа	σ_{σ}^c , МПа
2,8	900	1150
5,6	950	1190
10,9	1455	880

Отримані зразки при електронно-променевому спіканні, мають достатньо високі механічні властивості, проте спікання потрібно проводити при більшій витримці, а також інтенсифікувати процес спікання для отримання більш високих фізико-механічних характеристик ТМК.

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 порошоків гідриду титану з добавками карбіду бору.

Термообробці піддавалися пресовки з вмістом 2,8 і 5,6 об.% V_4C_3 у вихідній суміші при температурі 1300 °С, витримці 10 хвилин та з і без накладання механічних коливань. Спечені зразки являють собою матрицю з титану, пронизану голкоподібними включеннями бориду титану та дрібними включеннями карбіду титану (рис. 5.15), тобто зміни фазового складу не відбулося.

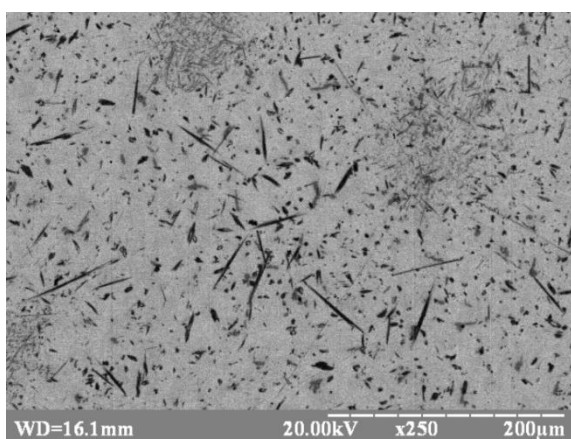
Особливістю механічних коливань під час спікання є ефект подрібнення зерна і покращення дифузії однієї фази в іншу. На рисунку 5.15 *a* зображено мікроструктуру зразка, спеченого з суміші порошоків складу $TiH_2 + 2,8$ об.% V_4C_3 , в якому частинки карбіду бору більше розчинилися в матриці та почали утворюватись нові фази - TiC та TiB . У зразка такого ж складу, спеченого без накладання механічних коливань, частинка V_4C_3 продифундувала гірше (рис.

5.15, б), відповідно, утворилось менше включень TiB і TiC. Аналогічне подрібнення частинок карбіду бору можна спостерігати на рисунках 5.15 в та 5.15 з.

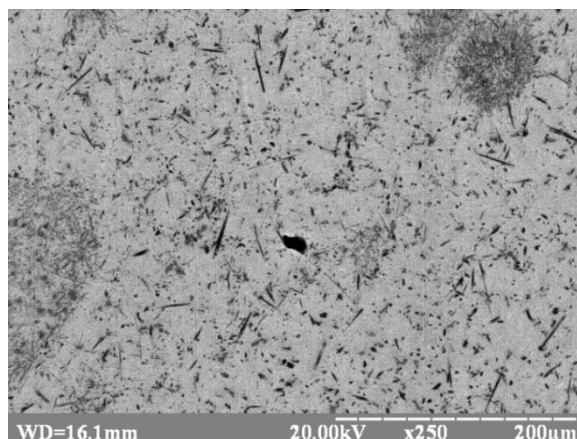
При вмістах 10,9 об% V_4C у вихідній суміші під час спікання СВС пройшов у повній мірі і відбулось утворення дрібнодисперсної структури, що складається з титанової матриці та включень бориду та карбіду титану (рис. 5.15, д-е).

Пористість зразків дещо знизилась і при спіканні з та без накладання механічних коливань майже однакова, і для складів 2,8 і 5,6 об.% V_4C у вихідній суміші становить 5 і 8 % відповідно, а при вмісті карбіду бору 10,9 об.% і спіканні з накладанням механічних коливань пористість складає 9%, а без накладання - лишається на рівні 12%.

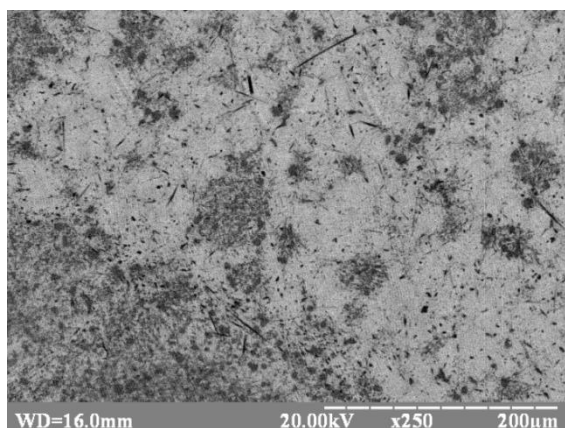
Металографічними дослідженнями доведено, що накладання механічних коливань призводить до більш рівномірного розподілу рідинної фази під час спікання в умовах навіть швидкісного електронно-променевого нагрівання та найбільшого вмісту порошків карбід борної складової в пресовці із гідриду титану (рис. 5.15 д), в результаті пористість зменшується до 9%. Відповідно, значення твердості і межі міцності отриманих титан-матричних композитів значно вищі. На рис. 5.16 представлена залежність твердості по Бринеллю від кількості V_4C у вихідній суміші за різних умов спікання.



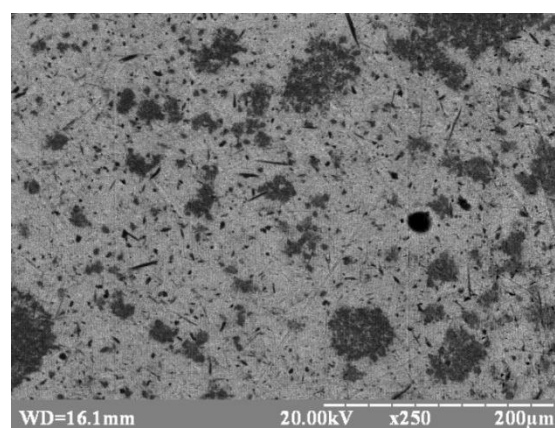
a



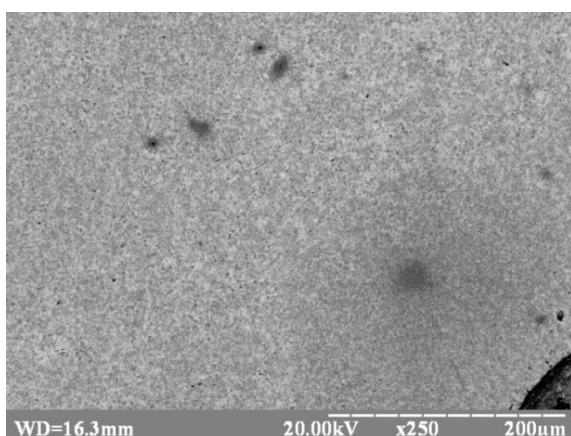
б



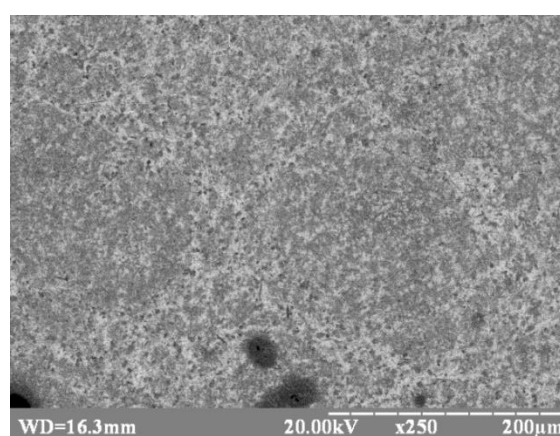
в



г



д



е

a - $TiH_2 + 2,8 \text{ об\% } B_4C$ + мех. коливання; *б* - $TiH_2 + 2,8 \text{ об\% } B_4C$ без мех. коливань; *в* - $TiH_2 + 5,6 \text{ об\% } B_4C$ + мех. коливання; *г* - $TiH_2 + 5,6 \text{ об\% } B_4C$ без мех. коливань; *д* - $TiH_2 + 10,9 \text{ об\% } B_4C$ + мех. коливання; *е* - $TiH_2 + 10,9 \text{ об\% } B_4C$ без мех. коливань

Рисунок 5.15 - Мікроструктури зразків з додаванням карбіду бору, спечених електронним променем

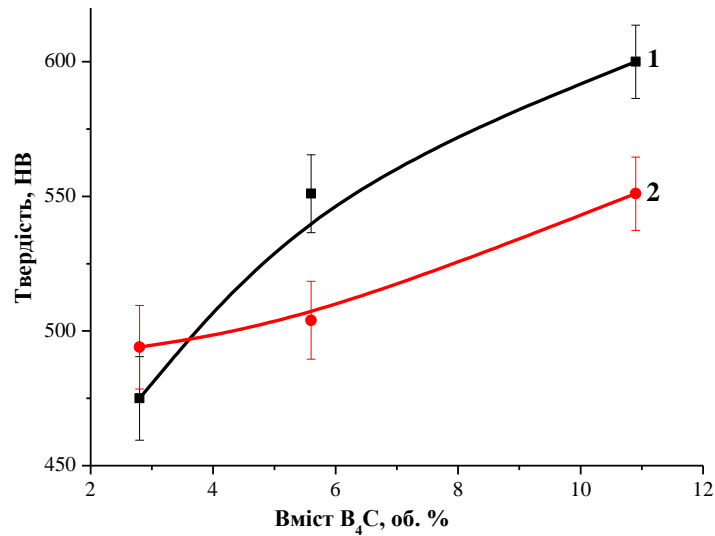


Рисунок 5.16 – Вплив кількості карбіду бору на твердість по Бринеллю пресовок із порошку гідриду титану, спечених в умовах електронно-променевого нагрівання з (1) та без (2) накладання механічних коливань

В таблиці 5.4 наведена межа міцності при стисненні, отриманих ТМК.

Таблиця 5.4 – Вплив умов нагрівання при електронно-променевому спіканні на межу міцності при стисненні пресовок із суміші порошків гідриду титану та карбіду бору

Вміст B_4C , об. %	З накладанням механічних коливань	Без накладання механічних коливань
	σ_c^c , МПа	σ_c^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 карбіду 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 карбіду, бориду титану та карбіду бору та вищими на 10-20%

характеристиками міцності та твердості, в порівнянні з аналогічними, що спікались без накладання механічних коливань.

5.4. Висновки до розділу №5

Отже, відповідно до наведених вище даних можна зробити наступні висновки:

1. Додавання до порошку гідриду титану порошоків 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.

2. Показано, що при електронно-променевому спіканні порошкової суміші $TiH_2 + 1-2 \text{ мас.}\% TiB_2 (B)$ при температурі 1350 °С, 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 $\alpha+\beta$ -Ti сплавів.

3. 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.

4. Хімічні методи активування, а саме введення в порошок гідриду титану порошоків бору та карбіду 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.

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 порошоків гідриду титану та бору, дибориду титану та карбіду бору під час спікання в умовах електронно-променевого та радіаційного нагрівання і короткочасних 5-30 хв. витримок. Доведено, що як фізичні, так і хімічні методи активації забезпечують ущільнення порошоків гідриду 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 порошоків гідриду титану на закономірності їх ущільнення під час пресування. Експериментально доказано, що пресування порошоків гідриду титану в умовах багатоступеневого циклічного навантаження-розвантаження активує процес ущільнення за механізмом структурної деформації і, вже на стадії пресування із порошоків 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 гідриду титану на ущільнення в процесі спікання. Показано, що найбільша швидкість і ступінь ущільнення пресовок із порошку гідриду титану з вихідною пористістю 10 % та розміром частинок <50 мкм до малопористого стану ($P=3,4\%$) реалізується під час електронно-променевого спікання, в порівнянні з радіаційним, за рахунок наявності температурного градієнту ($150\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$) по висоті пресовки та найбільш швидкого нагрівання до температури ізотермічної витримки $1300\text{ }^\circ\text{C}$.

4. Встановлені закономірності активованого спікання пресовок із порошоків гідриду титану в умовах термоциклювання при температурах фазового перетворення $\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\alpha$. Доказано, що за умови чотирикратного

термоцикловання 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 гідриду 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 гідриду титану порошоків 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 $TiH_2 + 1-2 \text{ мас.}\% TiB_2 (B)$ 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 $\alpha+\beta$ -Ti 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 альфа 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 однофазні, двох 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Устинов В. С. Порошковая металлургия титана [Текст] / Олесов Ю. Г., Антипин Л. Н., Дрозденко В. А. - М.: Металлургия, 1973. - 248 с.
2. Анциферов В. Н. Спеченные сплавы на основе титана [Текст] / Анциферов В.Н., Устинов В. С., Олесов Ю. Г. - М.: Металлургия, 1984. - 168 с.
3. G. Lutjering. Titanium. / G. Lutjering, J.C. Williams. // Springer-Verlag. – Berlin, 2007. - 2nd Edition. – pp. 442.
4. Поверхневі явища при нагріванні порошку гідриду титану [Текст] / О. М. Івасишин, О. Б. Бондарчук, М. М. Гуменьяк, Д. Г. Саввакін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – т.12. – №4. – с. 900-907.
5. Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст] : справочник / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение. – 1999. - Т. 3. - Кн. 1 – 880 с.
6. Металлургия и технология сварки титана и его сплавов [Текст] / Под ред. Гуревича С.М. – Киев: Наукова думка, 1979. – 300 с.
7. Порошковая металлургия титановых сплавов с применением гидрированного титана [Текст] / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, В. Моксон и др. // Титан-2006 в СНГ; Международная конференция. Россия, г. Суздаль (21–24 мая 2006 г.): сб. трудов. - К.: Наук. думка, 2006. - с. 32–38.
8. Разработка новых экономных процессов и оборудования на КП ЗТМК [Текст] / В. В. Тэлин, С. М. Теслевич, Л. Я. Шварцман и др. // Теория и практика металлургии, 4–5 (56–90). – 2007. - с. 3–8
9. Ильин А. А. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства [Текст] / Ильин А. А., Колачев Б. А., Полькин И. С. - М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. - 520 с.
10. Колачев Б. А. Титановые сплавы разных стран [Текст] / Колачев Б. А., Полькин И. С., Талалаев В. Д. - М.: ВИЛС, 2000. – 316 с.

11. Колачев Б. А. *Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов* [Текст]: 3-е издание. / Колачев Б. А., Елагин В. И., Ливанов В. А. - М.: МИСИС, 2005. – 4-ое издание. – 432 с.
12. *Титан* [Текст] / Гармата В. А., Петрунько А. Н., Гэпицкий Н. В. [и др.] - М.: *Металлургия*, 1983. - 650 с.
13. *Филянд М. А. Свойства редких элементов* [Текст] / Филянд М. А., Семенова Е. И. - М.: *Металлургия*, 1953. - с. 164-208.
14. *Одинг И. А. Новые исследования титановых сплавов* [Текст] / Одинг И. А., Иванова В. С. - М.: *Наука*, 1965. - с. 167-172.
15. *Титановые сплавы в машиностроении* [Текст] / Под ред. Капырина Г. И. - М.: *Машиностроение*, 1977. - 241 с.
16. *Айзенколь Б. Ф. Успехи порошковой металлургии* [Текст] / Айзенколь Б. Ф. – М.: *Металлургия*, 1969. - 518с.
17. Анциферов В. Н., Худеньких Н. Н., Шубин В. Н. // *ФММ.* – 1971. - т. 32.- № 4. – 831 с.
18. Анциферов В. Н. *Порошковая металлургия* [Текст]: науч. тр. / Анциферов В. Н., Шубин Н. Н. // *ППИ.* – Пермь: *РИО ППИ*, 1979. - с. 98-105.
19. *Портной К. И. Дисперсноупрочненные материалы* [Текст] / Портной К. И., Бабич Б. Н. - М.: *Металлургия*, 1974. - 193 с.
20. *Порошковая металлургия титана* [Текст] / Устинов В. С., Олесов Ю. Г., Дрозденко В. А., Антипин Л. Н. - М.: *Металлургия*, 1981. - 2-е изд. - 248 с.
21. *Рубцов А. Н. Гидрирование титановых материалов* [Текст] / Рубцов А. Н., Опесов Ю. Г., Антонова М. М. – Киев: *Наукова думка*, 1971. - 128 с.
22. *Порошковая металлургия* [Текст] / Перевязко А. И., Огнев Р. К., Олесов Ю. Г. и др. - 1975. - № 8. - с. 94-98.
23. Production of atomized metal and alloy powders by the rotating electrode process. Abkowitz S. // *Journ. of Metals.* - 1966. - v. 18. - №4. - pp. 458-464.
24. *Титановые сплавы. Плавка и литье титановых сплавов* [Текст] / Андреев А. А., Аношкин Н. Ф., Борзцовская К. М. [и др.] - М.: *Металлургия*, 1978. - 383с.

25. Порошковая металлургия. / Глазунов С. Г., Говоров В. Г. - 1976. - №9. - с. 84—89.
26. Порошковая металлургия. / Кипарисов С. С; Падалко О. В. – 1979. - № 9.- с. 56—65.
27. Устинов В. С. Электролитическое получение титана [Текст] / Устинов В. С., Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г. - М.: Металлургия, 1978. - 176 с.
28. Олесов Ю. Г. Гидрометаллургия титана [Текст] / Олесов Ю. Г., Плахотникова Н. А., Дрозденко В. А. - М.: Цветметинформация, 1970. - 80 с.
29. Титан [Текст] / В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий [и др.] – М.: Металлургия, 1983. – 559 с.
30. Еременко В. Н. Титан и его сплавы [Текст] / Еременко В. Н. – К.: Издательство АН Украинской ССР, 1960. – 500 с.
31. Титан [Текст] / Гармата В.А., Петрунько А.Н., Гэпицкий Н. В. и др. – М.: Металлургия, 1983. – 650 с.
32. Порошковая металлургия и напыленные покрытия [Текст] / В. Н. Анциферов, Г. В. Бобров, Л. К. Дружинин и др. – М.: Металлургия, 1986. – 792 с.
33. Тур А. А. Металлургия титана. [Текст] / Тур А. А. – К.: Металагротрейд, 2003. – 200 с.
34. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного применения [Текст] / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева [и др.] // Наука та інновації.– 2005. – 1, №2. – с. 44-57.
35. Водородная технология титановых сплавов [Текст] / А. А. Ильин, Б. А. Колачев, В. К. Носов, А. М. Мамонов. – М.: МИСИС, 2002. – 390 с.
36. Андреев А. Л. Титановые сплавы. Плавка и литьё титановых сплавов [Текст] / Андреев А. Л., Аношкин Н. Ф., Бочвар Г. А. – М.: Металлургия, 1994.– 368 с.
37. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. / Anderson K. R., Groza J. R., Fendorf M., Echer C. J. // Materials Science and Engineering A 270. -

1999. - pp. 278-282.

- 38.** Белявин К. Е. Термообработка пористых материалов из титановых гранул, полученных методом электроимпульсного спекания. / Белявин К. Е., Минько Д. В. [и др.] // Матер. 1 междун. Научно-техн. Конфер. по титану стран СНГ. – Москва: ВИЛС, 1994.
- 39.** Капцевич В.М. Самосогласованная теория спекания металлического порошка импульсным электрическим разрядом / Капцевич В.М., Феранчук И.Д., Белявин К.Е., Гуревич А.А. [и др.]. // Порошковая металлургия. - Минск: Выш. школа, 1986. -Вып. 10.- с.58-62.
- 40.** Косторнов А.Г. Материаловедение дисперсных и пористых металлов и сплавов [Текст] / Косторнов А. Г. - К.: Наукова думка, 2002. - Т. 1. - 543 с.
- 41.** Горячая объемная штамповка порошкового титана. / Павлов В. А., Живов Л. И., Щербина В. В. [и др.] // Порошковая металлургия. – 1973. - №8. - с. 15-19.
- 42.** Влияние степени деформации и температуры штамповки на структуру и свойства изделий из порошкового титана. / Павлов В. А., Лешенко А. П., Богуслав В. А., Аврунина Г. В. // Порошковая металлургия. – 1984. - №12. – с. 90-93.
- 43.** Федорченко И.М. Важнейшие тенденции развития порошковой металлургии. / Федорченко И. М. // Порошковая металлургия. – 1989. - №6. – с. 1-11.
- 44.** Получение конструкционных изделий из чистого и легированного порошкового титана методами горячей штамповки и экструзии [Текст] / Павлов В. А., Петрунько А. Н., Ляшенко А. П. [и др.] // Порошковая металлургия; Межвузовский сборник научных трудов. - Изд. Пермского ун-та, 1977. – № 201. - с. 122-126.
- 45.** Moxson V. S. Fabricating sports equipment components via powder metallurgy / Moxson V. S. Froes F. H // Journal of Metals (JOM). - vol.53. - №4. – 2000. - pp. 39.
- 46.** Самсонов Г.В. Горячее прессование [Текст] / Самсонов Г.В.,

- Ковальченко М.С. - Киев, Госиздат. технической литературы УССР, 1962. - с. 185.
- 47.** Ivasishin O.M. Use of titanium hydride for the synthesis of titanium aluminides from powder materials / Ivasishin O. M., Demidik A. N., Sawakin D. G. // Powder metallurgy and metal ceramics. - vol. 38. - №9-10, 199. - pp. 482-487.
- 48.** Металлография титановых сплавов [Текст] / Под ред. Глазунова С. Г., Колачева Б. А. - М.: Металлургия, 1980. - 464 с.
- 49.** Цвиккер У. Титан и его сплавы [Текст] / Цвиккер У. – [Берлин; Нью-Йорк, 1974]. - Пер. с нем. - М.: Металлургия, 1979. - 512 с.
- 50.** Failure analysis of fatigue Ti-6Al-4V Powder Compacts Produced by Different Techniques. Titanium Science and Technology. / Wirth G., Grundhoff K. J., Smarsly W. and others; [Ed. By G. Lutjering, U. Zwicker and W. Bush.]. – DGM; Oberussel; West Germany, 1985. - pp. 427-434.
- 51.** Еременко В.Н. Титан и его сплавы [Текст]: 2-е издание. / Еременко В.Н.– Киев: из-во Академии Наук УССР, 1960. - 500 с.
- 52.** Massalsky T. B. Binary Alloy Phase Diagrams: 2nd edition / Massalsky T.B. // ASM International. – Ohio: Metals Park, 1990.
- 53.** Ivasishin O. M. Phase transformations on synthesis of titanium aluminides from TiH₂ and Al powders. / Ivasishin O. M., Demidik A. N. and Sawakin D. G // Titanium'95: Science and Technology. Proceedings 8th; World Conference on Titanium. – [Ed.: P.A.Blenkinsop, W.S. Evans, H. M. Flower]. – UK. : The University Press, 1996. - pp. 440-447.
- 54.** Ивасишин О. М. Использование гидрида титана для синтеза алюминидов титана из порошковых материалов. / Ивасишин О. М., Демидик А. Н., Саввакин Д. Г // Порошковая металлургия. - 1999. - № 9/10. - с. 63-70.
- 55.** Reaction Sintering of titanium aluminides at different contact areas Ti/Al. / Leitner G., Damns M., Jaenicke-RopTer K. and others // Proc. of World Congress on Powder Metallurgy (France, 6-9 June 1994). - Paris: Les Editions de Physique Ulis, 1994. - Vol. II. - pp. 1229-1234.
- 56.** Yang J.B. The preparation of TiAl-Based intermetallics from elemental

- powders through a Two-Step pressureless sintering process. / Yang J.B., Hwang W.S. // J. of Mater. Eng. and Perform. - 1998. - v.7. - No3. - pp. 385-392.
- 57.** Wang G. X. TiAl-Based alloys prepared by elemental powder metallurgy. / Wang G. X., Dahms M. // PMI. – 1992. - vol.24. - No 4. - pp. 219-225.
- 58.** Bohm A. Investigation of swelling behavior of Ti-Al elemental powder mixtures during reaction sintering. / Bohm A., Kieback B // Z. Metallkd. – 1998. - Vol.89. - №2. - pp. 90-95.
- 59.** Pore formation during reactive sintering of extruded titanium. Aluminium powder mixtures. / Dahms M., Leitner G., Poebnecker W., Schultrich S., Schmelzer E. // Z. Metallkd. – 1993. - Vol.84. - №5. - pp. 351-357.
- 60.** High temperature intermetallic alloys and intermetallic matrix composites by powder processing. / German R.M., Bose A., Alman D., Murray J., Korinko P., Oddone R., Stoloff N.S. // In Proc. World Conf. On Powder Metallurgy. – UK, London: The institute of metals, 1990. - pp. 310-323.
- 61.** Microstructure study of Ti - 47.3 at. % Al - 1.7at. % Mn intermetallic Compounds. / Shihue K., Kim M. S., Kumagi M., Izumi O. (ed.). – Japan, Sendai: The Japan Institute of Metals, 1991. - pp. 833-838.
- 62.** Саввицкий А.П. Образование расплава в системе титан-алюминий при температуре среды ниже точки плавления алюминия. / Саввицкий А. П., Бурцев Н. Н., Жданов В. В. // Порошковая металлургия. – 1981. - №10. - с. 83-85.
- 63.** A thermodynamic description of the Ti-Al system. / F. Zhang, S. L. Chen, Y .A. Chang, U. R. Kattner. // Intermetallics. – 1997. - v.5. - pp. 471-482.
- 64.** Clyne T. W., Wither P. J. An Introduction to Metal Matrix Composites. – Cambridge University. Press, 1995. - 509 p.
- 65.** Соколенко І. В. Композиційні матеріали [Електронні дані]: Реферат / Бедіна В. І., Соколенко І. В. – Режим доступу: <http://ua-referat.com/%D0%9A%D0%BE%D0%BC%D0%BF%D0%BE%D0%B7%D0%B8%D1%86%D1%96%D0%B9%D0%BD%D1%96%D0%BC%D0%B0%D1%82%D0%B5%D1%80%D1%96%D0%B0%D0%BB%D0%B8> – Назва з екрану. – Білгород, 2010.

- 66.** Карпинос Д. М. Нові матеріали та композити: Навчальний посібник / Карпинос Д. М., Тучинский Л. И., Вишняков Л. Р. – К.: Вища школа, 1997. – 312 с.
- 67.** In situ synthesis of hybrid and multiple-dimensioned titanium matrix composites. / Yang Z. F., Lu W. J., Xu D. and others // Journal of Alloys and Compounds, 419. – 2006. - pp. 76-80.
- 68.** Dariel M. P. A novel approach for the preparation of B₄C- based cermets. / Dariel M. P., Frage N., Levin L. // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 18. - 2002. - pp. 131-135.
- 69.** Ranganath, S. A Review on Particulate-reinforced Titanium Matrix Composites. / Ranganath, S // Journal of Materials Science, 32. - (1997). - pp. 1-16.
- 70.** Research on Development of In Situ Titanium Matrix Composites and In Situ Reaction Thermodynamics of the Reaction System. / Cai L., Zhang Y., Shi L. and others // Journal of University of Science and Technology Beijing. – 2006. - Volume 13. - Number 6. - pp. 551.
- 71.** Saito T. The automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composite. / Saito T. // JOM (Journal of Material Science and Engineering). – 2004, May. - pp. 30-34.
- 72.** Ibrahim I.A. Particulate reinforced metal matrix composites- a review. / Ibrahim I.A., Mohamed F.A., Lavernia E.J. // Journal of Materials Science, 26. - 1991. - pp. 1137-1156.
- 73.** In situ technique for synthesizing multiple ceramic particulate reinforced titanium matrix composites (TiB + TiC + Y₂O₃)/Ti. / Xu D., Lu W. J., Yang Z. F. and others // Journal of Alloys and Compounds, 400. - 2005. - pp. 216-221.
- 74.** Gorsse S. Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements. / Gorsse S., Miracle D.B. // Acta Materialia, 51. - 2003. - pp. 2427-2442.
- 75.** Ranganath, S. Combustionassisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the casting route. / Ranganath S., Vijayakumar M., Subrahmanyam J. // Materials Science and Engineering A149. – 1992. - pp. 253-257.

- 76.** Radhakrishna Bhat B.V. Preparation of Ti-TiB-TiC & Ti-TiB composites by in-situ reaction hot pressing. / Radhakrishna Bhat B.V., Subrahmanyam J., Bhanu Prasad V. V. // *Material Science and Engineering A* 325. – 2002. – pp. 126-130.
- 77.** Chandran K.S. TiB-Reinforced Ti Composites: Processing, Properties, Application Prospects, and Research Needs. / Chandran K. S., Panda K. B., Sahay S. S. // *JOM (Journal of Material Science and Engineering)*. - May, 2004. - pp.42-48.
- 78.** Gorsse S. In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique. / Gorsse S., Chaminade J. P., Le Petitcorps Y. // *Composites Part A*. – 1998. - 29A. - pp. 1229-1234.
- 79.** Madtha S. Physical and mechanical properties of nanostructured titanium boride (TiB) ceramic. / Madtha S., Lee C. and Ravi Chandran K.S. // *Journal of American Ceramic Society*, 91 [4]. - 2008. - pp. 1319–1321.
- 80.** Tsang H. T. Effects of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in-situ TiB/Ti MMC. / Tsang H. T., Chao C. G. and Ma C. Y. // *Scripta Materialia*. – 1997. - Vol. 37. - No. 9. - pp. 1359-1365.
- 81.** Cerme Ti discontinuously reinforced Ti-matrix composites: Manufacturing, properties, and applications. / Abkowitz S., Abkowitz S. M., Fisher H., Schwartz P. J. // *JOM*, 56(5). – 2004. - pp. 37-41.
- 82.** Yolton, C.F. Titanium '95 Science and Technology. / Yolton, C. F., Moll J.H.; ed. P. A. Blenkinsop, W. J. Evans, and H. M. Flower. – London: The Institute of Materials, 1996. - pp. 2755-2762.
- 83.** Zhang G. J. Reaction synthesis of TiB₂-SiC composites from TiH₂ - Si - B₄C./ Zhang G. J., Jin Z. Z., Yue X. M. // *Materials Letters* 25. – 1999. - pp. 97-100.
- 84.** Kang E. S. Improvement in mechanical properties of TiB₂ by the dispersion of B₄C particles. / Kang E. S., Kim C. H. // *Journal of Materials Science*, 25. – 1990. - pp. 580-584.
- 85.** Ogwu A. A. The densification and mechanical properties of a TiC and TiB₂ hardmetal sintered with a reactive alloy binder. / Ogwu A. A., Davies T. J. // *Phys. Stat. Sol. (A)* 153. – 1996. - pp. 101-116.

- 86.** Lin Y. In situ Formation of Three-Dimensional TiC Reinforcements in Ti-TiC Composites. / Lin Y., Zee R. H. and Chin B. A. // Metallurgical Transactions A. - 1991. - Volume 22A (April). - pp. 859.
- 87.** Vallauri D. TiC-TiB₂ Composites-A review of phase relationships, processing and properties. / Vallauri D, Atias Adrian I. C., Chrysanthou A. // Journal of the European Ceramic Society, 28. – 2008. - pp. 1697-1713.
- 88.** Microstructural characterization of TiC in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique. / Lu W., Zhang D., Zhang X. and others // Journal of Alloys and Compounds, 327. – 2001. - pp. 248-252.
- 89.** Chen J. High temperature ordered intermetallic alloys III. / Chen J., Geng Z., Chin B.A. // Materials Research Society Symposium Proceedings. - 1989. - Volume 133. - pp. 447.
- 90.** Konitzer D. G. Microstructural assessment of Ti6Al4V-TiC metal-matrix composite. / Konitzer D. G., Loretto M. H. // Acta Metallurgica. – 1989. - Volume 37. - issue 2. - pp. 397-406.
- 91.** TiAl-SiC composites prepared by high temperature synthesis. / Rawers J. C., Wrzesinski W. R., Roub E. K., Brown R. R. // Materials Science and Technology. – February, 1990. - Volume 6. - Issue 2. - pp. 187-191
- 92.** Loretto M.H. The effect of matrix reinforcement reaction on fracture in Ti-6Al-4V-base composites. / Loretto M. H., Konitzer D. G. // Metallurgical Transactions A. – June, 1990. - Volume 21. - Issue 6. - pp. 1579-1587.
- 93.** Shang J. K. Monotonic and cyclic crack growth in a TiC particulate reinforced Ti6Al-4V metal-matrix composite. / Shang, J. K. and Ritchie, R. O. // Scripta metallurgica materialia. – 1990. - vol.24. - pp. 1691-1694.
- 94.** Effects of boron and heat treatment on structure of dual-phase Ti-TiC. / Zee R., Yang C., Lin Y. and Chin B. // Journal of Materials Science. – 1991, July. - Volume 26. - Issue 14. - pp. 3853-3861.
- 95.** Levin L. A novel approach for the preparation of B₄C-based cermets. / Levin L., Frage N., Dariel M. P. // International Journal of Refractory Metals & Hard

Materials, 18. – 2000. - pp. 131-135.

96. Jianxin D. Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B₄C-TiC-Mo ceramic composites. / Jianxin D., Junlong S. // *Ceramics International*, 35. - (2009). - pp. 771-778.

97. High strength B₄C-TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing. / Yamada S; Hirao K., Yamauchi Y., Kanzaki S. // *Journal of the European Ceramics Society* 23. – 2003. - pp. 1123-1130.

98. Effect of B₄C on microstructure of in situ titanium matrix composites prepared by reactive processing of Ti-B₄C system. / Ni D. R., Geng L., Zhang J., Zheng Z. Z. // *Scripta Materialia*, 55. – 2006. - pp. 429-432.

99. Tjong S.C. Microstructural and mechanical characteristics of In situ metal matrix composites. / Tjong S. C. and Ma Z. Y. // *Materials Science and Engineering*, 29. – 2000. - pp. 49-113.

100. Ma Z. Y. In-situ Ti-TiB metal–matrix composite prepared by a reactive pressing process. / Ma Z. Y., Tjong S. C., Geng, L. // *Scripta Materialia*. – 2000. - Volume 42. - No. 4. - pp. 367–373.

101. Proceedings of the Ninth International Conference on Composite Materials (ICCM/9). / Zhu S. J., Lu Y. X., Wang Z. G. and Bi J.; Ed. By Antonio Miravete. - University of Zaragoza and Woodhead Publishing Limited, 1993. - Vol.1. - pp. 549.

102. Soboyejo W. O. Mechanical behavior of damage tolerant TiB whisker-reinforced in situ titanium matrix composites. / Soboyejo W. O., Lederich R. J., Sastry S. M. L. // *Acta Metallurgical Materialia*. – 1994. - Vol. 42. - No. 8. – pp. 2579-2591.

103. Ranganath S. Steady state creep behaviour of particulate-reinforced titanium matrix composites. / Ranganath S., Roy T., Mishra R. S. // *Acta mater*. – 1996. - Volume 44. - No. 3. - pp. 921-935,

104. Гидридные системы: справочник / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, Б. А. Лавренко и др. – М.: Metallurgy, 1992. – 349 с.

105. Агранат Б. А. Ультразвук в порошковой металлургии. / Агранат Б. А., Гудович А. П., Нежевенко Л. Б. - М.: Metallurgy, 1986. - 168 с.

- 106.** Головкина Е. Я. Исследование влияния ультразвуковой активации на процессы спекания двухкомпонентных металлокерамических композиций: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. / Головкина Е. Я. - АН БССР, Отд-ние физ.-техн. наук. — Мн., 1972. — 17 с.
- 107.** Теоретичні основи і методи визначення механічних властивостей матеріалів та покриттів при індентуванні на макро – та макрорівнях [Текст] / Бяков О. В., О. І. Юркова, Ю. М. Мільман и др. – К. : «ГАРАНТСЕРВІС», 2011. – 144 с.
- 108.** Булычев С. И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. [Текст] / Булычев С. И., Алехин В. П. – М.: Машиностроение, 1990. – 224 с.
- 109.** Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин [Текст] / А.Н.Зайдель. - Л.: «Наука», 1974.- 108 с.
- 110.** Исследование фазовой перекристаллизации в титане. / Садовский В. Д., Смирнов Л. В., Сорокин И. П. и др. // ФММ. - 1960. - Т. 10. - Вып.3. - с.397-403.
- 111.** Коллингз Е.В. Физическое металловедение титановых сплавов [Текст] / Коллингз Е.В. - М.: Металлургия, 1988. - 223 с.
- 112.** Sugano M. Rapid Grain Growth of Titanium / Sugano M., Gilmore G. M. // Met. Trans. A. - 1979. - V. 10 A. - pp. 1400-1401.
- 113.** Металлография титановых сплавов [Текст] / Борисова Е. А., Бочвар Г. А., Брук М. Я. [и др.] - М.: Металлургия, 1980. - 463 с.
- 114.** Ильин А. А. Объемные изменения, происходящие в титановых сплавах при полиморфном превращении / Ильин А. А., Коллеров М. Ю., Майстров В. М. // МиТОМ. - 1986. - №1. - с. 52-56.
- 115.** Поверхневі явища при нагріванні порошку гідриду титану / О.М. Івасишин, О.Б. Бондарчук, М.М. Гуменьяк, Д.Г. Саввакін. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – т.12. – №4. – с. 900-907.
- 116.** Кулемин А. В. Ультразвук и диффузия в металлах [Текст] / Кулемин А. В.- М.: «Металлургия», 1978. – 200 с.

- 117.** Процессы массопереноса при спекании [Текст] / Хермель В., Кийбак Б., Шатт В. [и др.] – К.: Наукова думка, 1987. –152 с.
- 118.** Белоцкий А.В. Ультразвуковое упрочнение материалов [Текст] /А. В. Белоцкий, В. И. Винниченко, И. М. Муха. – Киев : Техника,1989. – 168с.
- 119.** T. W. Clyne. An Introduction to Metal Matrix Composites. / T. W. Clyne, P. J. Wither. - Cambridge University. Press, 1993.
- 120.** G. Luo. The Research and Development of TMCs. / G. Luo, Q. Zhen, J. Deng. // Titanium 95: Science and Technology. – UK, Birmingham, 1995. - pp 2704-2713,
- 121.** W. Alexander. Materials Science and Engineering Handbook: 3rd edition. / W. Alexander. // CRC. - 2000.
- 122.** О. Н. Магницкий. Литейные свойства титановых сплавов [Текст] / Магницкий О. Н. – М.: Машиностроение, 1968. – 120 с.
- 123.** Miracle D.B. Titanium Alloyed with Boron / D. B. Miracle, R. Srinivasan, J. S. Gunasekera // Advanced Materials & Processes. – 2006. – December. – pp. 41–43.
- 124.** Loboda P. I. Obtaining of improved purity titanium by sintering of TiH₂ powders with boron edition / Loboda P. I., Byba E. G., Chernjavskii V. V. // International Conference “Sintering 2009”. – Kiev. - September 7-11, 2009.
- 125.** The Minerals, Metals, Materials Society / Edited by F. Froes, I. Caplan. // Titanium’92, Science and Technology. – 1993. – 2500 p.
- 126.** Yolton C. F. Evaluation of a Discontinuously Reinforced Ti-6Al-4V Composite / C. F. Yolton, I. H. Moll. ; Edited by Froes F., Storer I.] // Titanium’95: Science and Technology. – 1995. – V.2. – pp. 2755–2761.
- 127.** Development of High Elastic Modulus and High Strength Titanium Alloys / W. Xizhe, Z. Zhinai, H. Songxiao [and others]; Edited by Froes F., Storer I.] // Titanium’95: Science and Technology. – 1995. – Vol. 2. – pp. 659–665.
- 128.** Saito T. Development of Low Cost Ti-matrix composite / T. Saito, T. Furuda.; Edited by Froes F., Storer I. // Titanium’95, Science and Technology. – 1995. – Vol. 2. – P. 845–900.

- 129.** Furrer D. TiAl-based ingot conversion via forging / D. Furrer, R. Hoffman., G. Fucks. ; Edited by Froes F. and Storer I. // Titanium'95: Science and Technology. – 1995. – Vol. 2. – pp. 1245–1258.
- 130.** Вплив температури на поверхневе зміцнення титанових сплавів при контактному насиченні з аморфного бору у вакуумі / Погрелюк І., Федірко В., Сірик З., Самборський О. // Вісник ТДТУ. – 2009. – №1. –с. 28-33.
- 131.** Лобода П. І. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю: дис. д-ра техн. Наук: 05.16.06 / Лобода П. І.; НАН України; Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича. - Київ, 2004. – 284 с.
- 132.** Самсонов Г. В. Бориды. / Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. – М.: «Атомиздат», 1975. - 374 с.
- 133.** Диаграммы состояния двойных металлических систем [Текст]: справочник в 3 т. / [ред. Лякишев Н. П.]. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
- 134.** Модифицирование бором литых титан-алюминиевых сплавов [Текст] / В. С. Голтвяница, О. И. Баньковский, Э. И. Цивирко, С. К. Голтвяница. // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2009.- №1.- с. 66-68
- 135.** Кислый П. С. Керметы [Текст] / Кислый П. С. – К. : Наук. думка, 1985. – 71 с.
- 136.** Кислый П. С. Карбид бора [Текст] / П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Н. И. Боднарук и др. – К. : Наук. думка, 1988. – 216 с.
- 137.** Karandikar P. G. A review of ceramics for armor applications / P. G. Karandikar, G. Evans, S. Wong et al. // Advanced in Ceramic Armor IV. Ceramic Engineering and Science Proceedurings. – Hoboken ; New Jersey ; USA ; John Wiley and Sons, Inc. - 2009. – Vol. 29. - No. 6. – 242 p.
- 138.** Abdul jimoh. in situ synthesis of titanium matrix composite (Ti-TiB-TiC) through sintering of TiH₂-B₄C / Abdul Jimoh, Iakovos Sigalas, Mathias Hermann // Materials Sciences and Applications.- 2012.-Vol. 3.- pp. 30-35.

ДОДАТОК А

УЗХОДЖЕНО
Проректор з наукової роботи
НТУУ «КПІ»



М.Ю. Льченко
2015 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Головний інженер ДП «Антонов»



С. А. Бірков
2015 р.

АКТ

про проведення випробувань дослідних деталей «Гайка» виготовлених з композиційних титанових сплавів з добавками V_4C , TiB_2 і V .

Даним актом засвідчується, що на ДП «АНТОНОВ» в 2015 році (в рамках виконання НДР №2722-п «Розробка технології отримання виробів із армованих керамічних композитів триботехнічного та інструментального призначення») були проведені дослідно-промислові випробування технології отримання порошкових і композиційних титанових сплавів з добавками V_4C , TiB_2 і V , виготовлені на кафедрі високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» по технологічному процесу, який розроблений при безпосередній участі асистента каф. високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Биби Євгена Георгійовича.

З метою підвищення питомих характеристик міцності і зниження вартості деталей з титанових сплавів на ДП «АНТОНОВ» проведено роботу з виготовлення та порівняльним випробуванням дослідних деталей «Гайка» за кресленням АНУ6900.005.000, які виготовлялися за традиційною і запропонованою технологіями.

У результаті виконаної роботи і стендових випробувань встановлено:

1. Дослідний титановий сплав з добавками V_4C , TiB_2 і V має високі показники питомої міцності, за якими перевершує високоміцний сплав BT22.
2. Розроблена технологія при якій в якості основного компонента шихти використовується TiH_2 по собівартості витрат приблизно в 2 рази менше, в порівнянні з традиційною технологією отримання подібних деталей механічною обробкою з прутка.
3. Результати роботи дозволяють розглядати запропоновану технологію перспективною для більш широкого промислового застосування при виготовленні деталей з титанових сплавів.

Декан ІФФ
Член-кор. НАН України

П.І. Лобода

(Головний металург ДП «АНТОНОВ»)

І. Г Лавренко

Доцент каф. ВТМ та ПМ

Ю.І. Богомол

Асистент кафедри ВТМ та ПМ

С.Г. Биба