

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА Ti-TiB

Выпускная квалификационная работа

обучающегося по направлению подготовки

28.03.03, наноматериалы
очной формы обучения,
группы 07001416

Колесникова Алексея Романовича

Научный руководитель:
Зав. каф. материаловедения и
нанотехнологий, д.т.н. Жеребцов
Сергей Валерьевич

Консультант:
Аспирант 3-го года обучения
Озеров Максим Сергеевич

БЕЛГОРОД 2018

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1 Обзор литературы.....	7
1.1. Металломатричные композитные материалы с титановой матрицей.....	7
1.2. Диаграмма фазового равновесия Ti-B. Термодинамика формирования TiB. Структура боридов титана.....	10
1.3. Методы получения ММК.....	15
1.4. Микроструктура композита Ti-TiB.....	18
1.5. Механические свойства композита Ti-TiB.....	20
Глава 2 Материал и методики исследования.....	23
2.1 Материалы исследования.....	23
2.2 Методика приготовления смеси.....	23
2.3 Искровое плазменное спекание.....	24
2.4 Подготовка образцов для металлографических исследований....	24
2.5 Методика электронно-микроскопических исследований.....	24
2.6 Определение среднего размера зерна методом секущих линий...25	
2.7 Микроструктурные исследования.....	26
2.8 Ковка.....	26
2.9 Испытание на растяжение.....	27
2.10 Определение микротвердости.....	28
2.11 Методика определения коэффициента деформационного упрочнения.....	28
2.12 Техника безопасности и охрана труда.....	29
Глава 3. Результаты исследования и их обсуждение.....	30
3.1. Исследование влияния параметров перемешивания на структуру и механические свойства композита Ti/TiB.....	30

3.2. Исследование влияния температуры искрового плазменного спекания на эволюцию микроструктуры композита Ti/TiB.....	33
3.3. Исследование влияния температуры искрового плазменного спекания на механические свойства композита Ti/TiB.....	39
3.4. Исследование микроструктуры и механических свойств синтезированного при 1000°C композита Ti/TiB с долей армирующего компонента TiB ₂ - 10%.	41
3.5. Исследование эволюции микроструктуры композита Ti/TiB после осадки при различных температурах.....	45
3.6. Микроструктура и механические свойства композита Ti/TiB после всесторонней изотермическойковки при повышенных температурах.....	49
Выводы.....	52
Список литературы.....	54

Введение

За последние 20 лет, исследования в области наноструктурных материалов совершили резкий скачок вперед. Было выявлено и доказано, что металлы приобретая ультрамелкозернистую (УМЗ) структуру могут упрочняться в 2-5 раз. В связи с этим в данной области проведено большое количество исследований, направленных на разработку методов получения УМЗ структур в металлах, а также их анализ.

Одним из металлов, на основе которых ведутся исследования, является титан. Титан и его сплавы сочетают в себе ряд свойств, позволяющих рассматривать данные материалы в качестве перспективных для различных областей промышленности. К основным привлекательным свойствам и достоинствам титана и его сплавов можно отнести: малую плотность (4500 кг/м^3), способствующую уменьшению массы используемого материала; высокую механическую прочность, стоит отметить, что при повышенных температурах ($250\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$) титановые сплавы по прочности превосходят высокопрочные сплавы алюминия и магния; необычайно высокую коррозионную стойкость, обусловленную способностью титана образовывать на поверхности тонкие ($5\text{-}15 \text{ мкм}$) сплошные пленки оксида TiO_2 , прочно связанные с массой металла; удельную прочность (отношение прочности и плотности) лучших титановых сплавов достигает 30-35 и более, что почти вдвое превышает удельную прочность легированных сталей. Титан и его сплавы благодаря сочетанию привлекательных свойств нашли применение в различных отраслях промышленности, таких как авиастроение, судостроение, машиностроение, приборостроение и медицина. В некоторых отраслях, например, в медицине применение легированных сплавов жестко ограничено либо недопустимо. Но потребность в высокопрочных, коррозионностойких материалах остается.

Для получения УМЗ структуры в титане, помимо целого ряда классических методов деформационной обработки, основанных на проведении пластической деформации с большими степенями деформации (интенсивная пластическая деформация), существует технология искрового плазменного спекания (ИПС), в основе которой лежит принцип горячего прессования с применением короткоживущей искровой плазмы. Данный метод синтезирования композиционных материалов из порошков, дает возможность полностью контролировать структурные процессы, протекающие в момент спекания, что позволяет получить наноструктурированный композит. В качестве возможного упрочнителя титановой матрицы, наиболее привлекательным является TiB поскольку, обладает высокой прочностью и высоким модулем Юнга, близким коэффициентом термического расширения с титаном. Помимо хороших прочностных свойств моно борид титана является стабильным при повышенных температурах по отношению к титановой матрице.

Так же большой интерес представляют исследования эволюции структуры и механических свойств композита Ti/TiB под влиянием пластической деформации при повышенных температурах. При этом температура деформационной обработки сплава зачастую имеет определяющее влияние на характер формирующейся микроструктуры и механические свойства. В связи с этим данная работа направлена на разработку технологии компактирования металломатричного композита Ti/TiB с оптимальными механическими свойствами и проведением исследований последующей пластической деформации при повышенных температурах с целью модифицирования свойств композита.

Глава 1. Обзор литературы

1.1. Металломатричные композитные материалы с титановой матрицей.

Понятие «композитный материал», или композит, сформировалось в середине XX в. Однако принципы объединения разнородных материалов известны человечеству достаточно давно. Этот термин был сформулирован и введен материаловедом для понимания природы и выделения группы новых конструкционных материалов. Сочетание разнородных веществ обеспечивает формирование материала, свойства которого существенно отличаются от свойств каждого из составляющих. Главной особенностью композита, является заметное взаимное влияние его элементов, т. е. проявление нового качества, определяющего функциональные способности материала, состоящего из пластичной основы называемой матрицей и наполнителя, который играет роль армирующего компонента. Матрица обеспечивает сохранение необходимой формы и размеров, связывает наполнитель, обладает непрерывностью по объему и определяет технологические параметры полученного материала. Наполнитель воспринимает внешнюю нагрузку, является разделенным в объеме материала компонентом и придает специальные свойства. Между фазами (компонентами) композита имеется выраженная граница раздела.

Металломатричные композиты (ММК) – класс гетерофазных конструкционных материалов состоящий из двух или более фаз с четкой границей раздела между ними. Уникальное сочетание свойств (высокие удельные жесткость и прочность, вязкость разрушения, электро- и теплопроводность, износостойкость и пр.) характерно для металломатричных композитов, в состав которых входят пластичные металлические матрицы и высококомодульные, высокопрочные наполнители.

К металломатричным композитам относятся: дисперсионно-упрочненные, упрочненные частицами, армированные прерывистыми или непрерывными волокнами металлы [2].

Дисперсионно-упрочненные и упрочненные частицами композиты отличаются друг от друга, как по характеру упрочнения матрицы, так и по конструкционным признакам. В дисперсионно-упрочненных металлах матрица является несущим элементом, а мелкодисперсные частицы – барьерами для движения дислокаций.

В металлах упрочненных частицами матрица несет меньшую нагрузку, чем в дисперсионно-упрочненных металлах эффект упрочнения в этом случае достигается за счет сопротивления деформации частиц и матрицы совместно. Диспергированные частицы ограничивают деформацию матрицы путем механического сжатия. Степень сжатия матрицы зависит от отношения расстояния между частицами к их диаметру и модулям упругости компонентов. При расстояниях между частицами меньше 1 мкм прочность этих металлов снижается из-за сравнительно слабой связи между частицами и матрицей.

Конструктивное отличие между металлами дисперсионно-упрочненными и упрочненными частицами заключается в том, что в первом случае частицы полностью окружены одинаково ориентированной матрицей, а во втором случае – несколькими зернами матрицы, имеющими различную ориентацию. Следовательно, в дисперсионно упрочненной системе дислокация может обойти частицу, образуя вокруг нее петлю, в то время как в упрочненной частицами, для продолжения движения дислокации должно деформироваться зерно матрицы.

Предел прочности композитов упрочненных волокнами прямо пропорционален пределу прочности волокон и их объемному содержанию. Прочность композитов с прерывистыми волокнами определяется

механическими свойствами и длиной волокон, прочностью связи, а так же способностью матрицы сопротивляться сдвигающим напряжениям.

Преимуществами пластичной металлической матрицы являются: обеспечение передачи нагрузки на волокна при сравнительно небольшой длине последних благодаря прочной связи между компонентами; Матрица вносит существенный вклад в модуль упругости при малых деформациях и снижает чувствительность к концентраторам напряжений; при кратковременных нагрузках сохраняется значительная прочность композиции почти до температуры плавления матрицы.

Последние годы активно изучают композиты на основе титановой матрицы. Титановые сплавы, обладающие высокой удельной прочностью и коррозионной стойкостью, являются незаменимыми конструкционными материалами для аэрокосмической, энергетической и химической промышленности. Для расширения области применения титановых сплавов, необходимо повысить их жаропрочность и прочность, для чего в последние годы разрабатывают металломатричные композиты на основе титановых сплавов. Если рассмотреть возможные упрочнители для титановой матрицы, то, как видно из таблицы 1.1, моноборид титана является наиболее подходящим, поскольку имеет высокий модуль Юнга, что важно для титановых сплавов, имеющих относительно низкий модуль упругости, высокую прочность и близкий к титану коэффициент термического расширения. К этому следует добавить химическую инертность моноборида титана по отношению к матрице (в отличие, например, от SiC, Al₂O₃ и TiB₂), высокую адгезионную прочность границы раздела между титановой матрицей и упрочнителем, возможность образования TiB без выделения дополнительных фаз при разных способах изготовления композита. В системе Ti-B в зависимости от содержания бора принято различать две группы материалов. Первая – это модифицированные бором сплавы, содержащие ~0,01–0,1 вес.% бора, вторая группа – это коротковолокнистые

композиционные материалы на титановой основе, содержащие ~1–10 вес.% бора. В случае модифицирования объемная доля TiB незначительна, и роль боридов в основном сводится к их влиянию на структуру.

Таблица. 1.1

Свойства возможных упрочнителей титановой матрицы [1, 3, 4].

Свойство	Ti	TiB	TiC	TiN	TiB ₂	SiC	Si ₃ N ₄	B ₄ C	Al ₂ O ₃
Плотность, г/см ³	4.57	4.56	4.92	5.53	4.52	3.21	3.29	2.52	4.1
Модуль Юнга, ГПа	110	371	460	390	529	420	320	449	350
Коэф. термического расширения при 20°С (x10 ⁻⁶)	8.8	8.6	7.4	9.35	6.4	4.3	3.2	4.5	8.1

1.2 Диаграмма фазового равновесия Ti-B. Термодинамика формирования TiB. Структура боридов титана.

Из диаграммы состояния на рис. 1 видно, что в системе Ti-B вследствие реакции бора с титаном возможно образование трех боридов TiB, Ti₃B₄ и TiB₂ при концентрации бора 18%, 22% и 31% соответственно [4, 7]. Бориды TiB, Ti₃B₄ имеют орторомбическую решетку, диборид титана имеет гексагональную решетку [3, 4].

В качестве упрочнителя титановой матрицы наиболее перспективным является моноборид титана, имеющий высокий модуль Юнга 371 ГПа, высокую прочность 8 ГПа и близкий к титану коэффициент термического расширения. Так же выгодно выделяет моноборид титана на фоне прочих упрочнителей, таких как SiC, TiC, Al₂O₃, его термодинамическая стабильность по отношению к титановой матрице, что объясняется низкой растворимостью бора в титане <0,001 ат%.

Диборид титана имеет высокий модуль Юнга 540 ГПа и высокую твердость, так же сохраняет стабильность и высокую прочность при повышенных температурах.

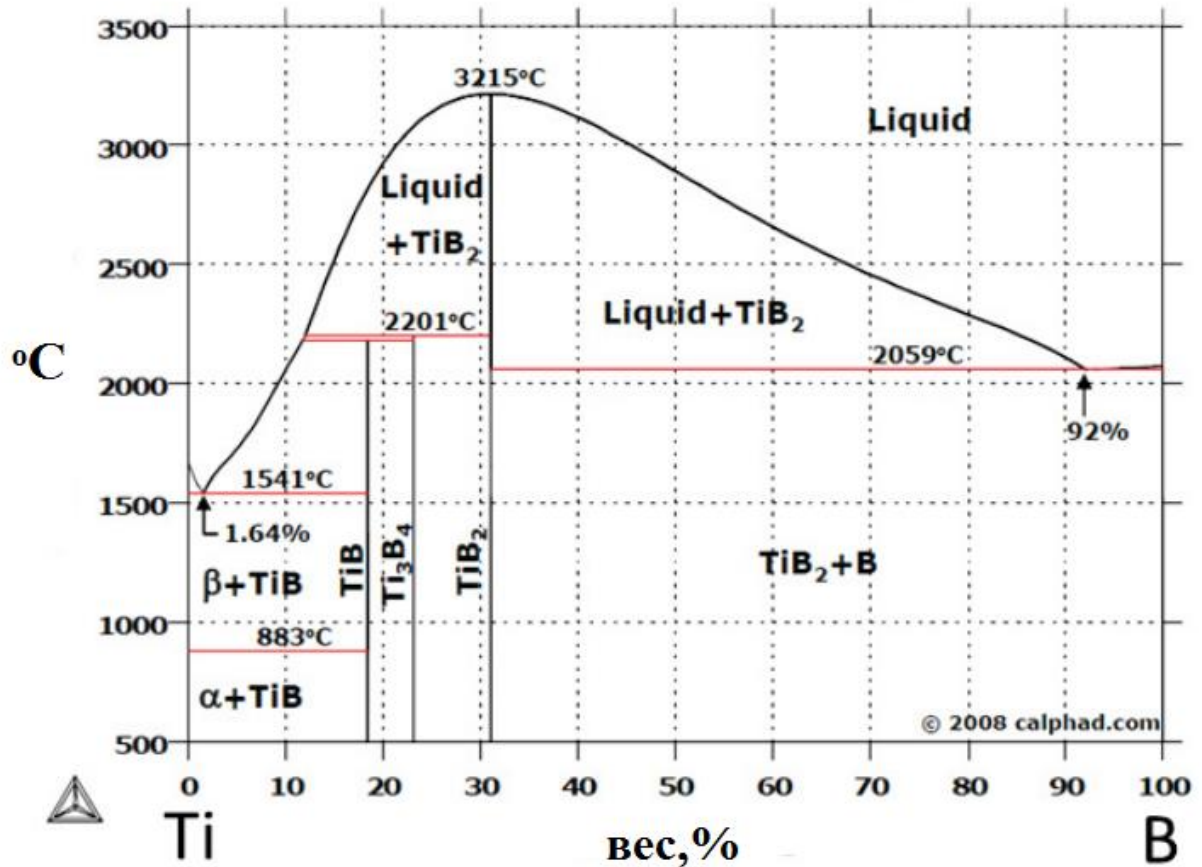


Рис. 1 Диаграмма фазового равновесия системы Ti–B [7].

При использовании В и TiB_2 для получения волокон TiB возможны реакции [6, 9]:



На рисунке 2 представлены значения потенциалов Гиббса реакций титана с бором и диборида титана с титаном. Потенциалы Гиббса всех трех реакций (1, 2, 3) отрицательны, это означает, что все три реакции возможны. Потенциал Гиббса образования диборида титана согласно химической формуле (2) более отрицателен, чем потенциалы реакций (1) и (3) что

указывает на то, что реакция (2) более выгодна [6, 8, 9]. Однако, несмотря на то, что реакция (2) термодинамически более выгодна, в присутствии избытка титана при высокой температуре и достаточном времени для диффузии, диборид титана реагирует с титановой матрицей согласно реакции (3) с образованием игл моно борида титана [6, 8, 9].

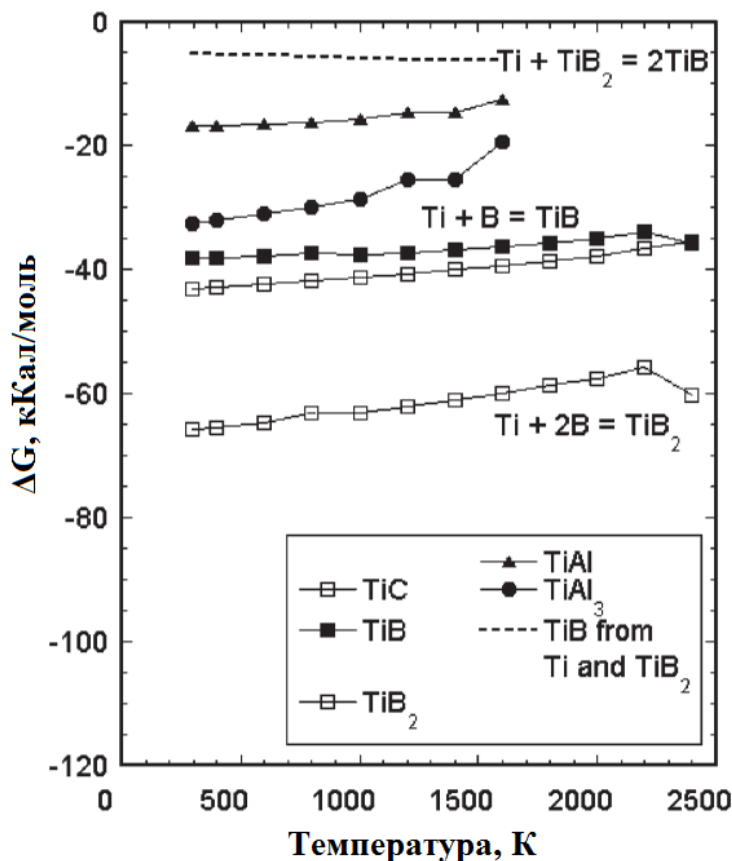


Рис. 2 Потенциалы Гиббса образования соединений титана [6].

Помимо использования В и TiB_2 для получения волокон TiB используют соединения B_4C , для получения композита армированного волокнами TiB и TiC .

На рисунке 3 приведена схема строения боридов TiB и TiB_2 . Структуру боридов можно представлять, как состоящую из треугольных призм. По вершинам призмы располагаются атомы титана, внутри призмы – атом бора. Диборид титана имеет ГПУ структуру $C32$ с параметрами: $a=0.3$ нм, $c=0.32$ нм. Призмы располагаются таким образом, что образуют непрерывные слои, соединяясь по плоскости основания призмы (рис. 3, а) [6]. Моно борид

титана имеет орторомбическую структуру B27 с параметрами: $a=0.61$ нм, $b=0.3$ нм, $c=0.45$ нм. Призмы соединены друг с другом только по ребрам основания и образуют столбики (рис 3, б) [6].

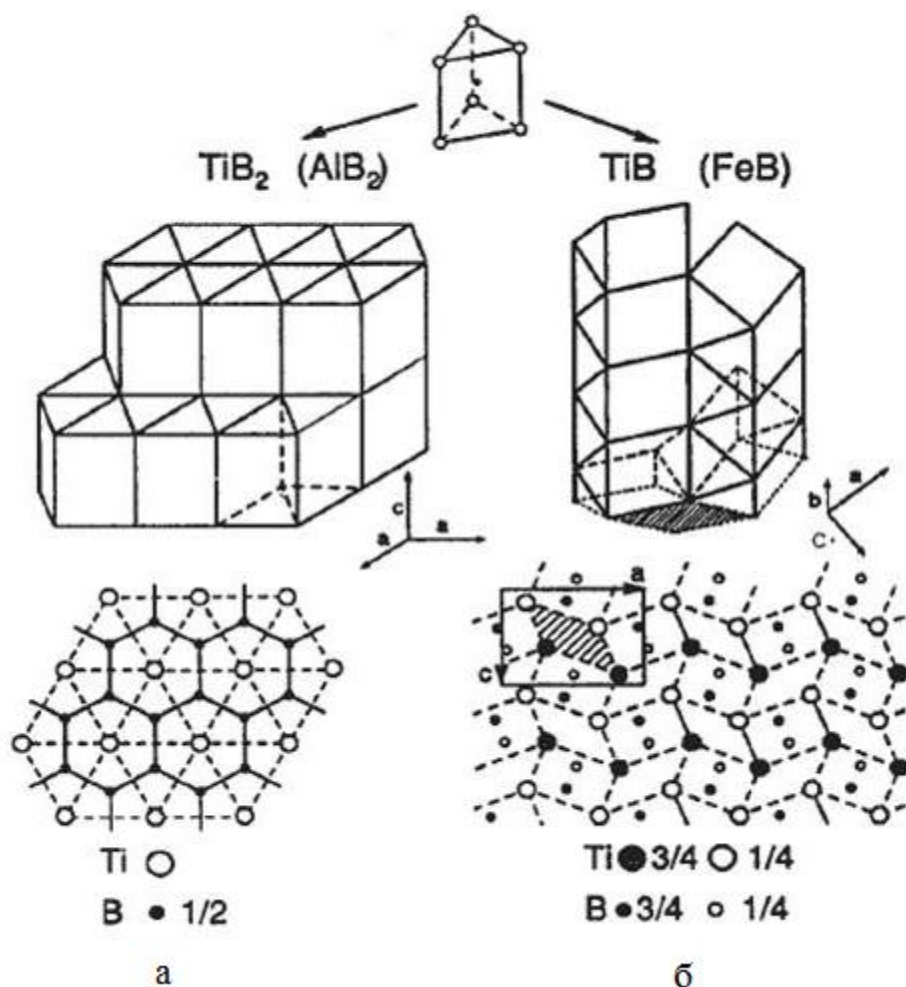


Рис. 3 Схема строения кристаллической решетки: а – TiB_2 , б – TiB [6].

Кристаллы моно борида титана имеют иглообразную форму, вытянутую вдоль направления $[010]$ (рис. 4, б). Именно вдоль этого направления скорость диффузии атомов бора наибольшая, чем и объясняется направленный рост кристаллов TiB с последующим приобретением формы волокон или игл. Длина кристаллов TiB многократно превышает поперечные размеры [6]. В поперечном сечении волокна имеют характерную форму шестигранника, ограниченного плоскостями (100) , (101) и $(10-1)$

(рис. 4, а). В плоскости (100) кристалла моноборида титана наблюдается дефект упаковки (рис. 4, в).

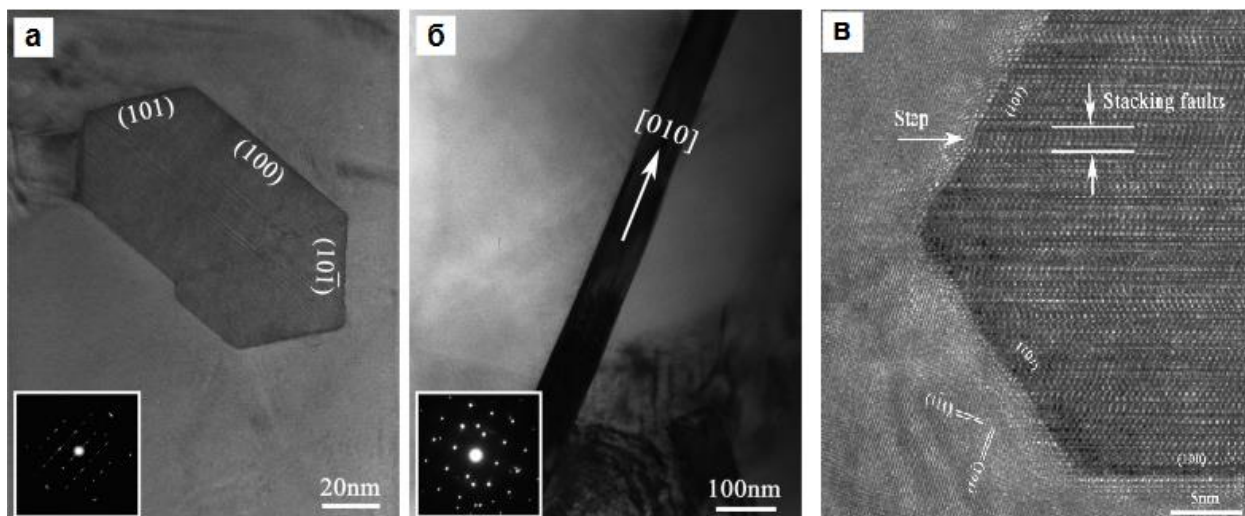
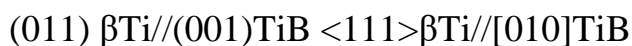
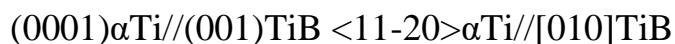
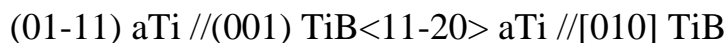
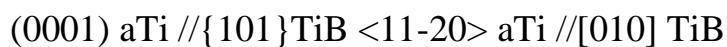
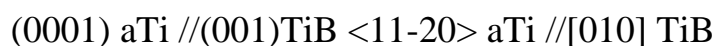


Рис. 4 Изображение волокна TiB полученного методом искрового плазменного спекания порошков TiB₂ и Ti [10].

Направление роста волокна моноборида титана в титановых сплавах соответствует ориентационным соотношениям [6]:



Однако в литературе так же встречаются ориентационные соотношения [18, 19, 20]:



Такой разброс ориентационных соотношений, вероятно, связан с тем, что в процессе синтеза волокон TiB титановая матрица претерпевает фазовые превращения $\alpha\text{Ti} \leftrightarrow \beta\text{Ti}$ при температуре $\sim 910^\circ\text{C}$.

1.3 Методы получения ММК

Существуют различные технологии изготовления ММК, упрочненных наполнителями. Выбор технологии зависит как от назначения, так и от условий эксплуатации будущего изделия. При изготовлении композитных материалов необходимо обеспечить ряд определенных требований: совместимость составляющих, распределение (равномерное или функциональное) армирующего наполнителя, заданный уровень прочности связи по границе раздела матрица — наполнитель, простота и экономичность процесса.

Для совмещения металлических матриц с упрочняющей фазой применяют разные способы [1]:

- твердожидкофазное или твердофазное компактирование смесей, в том числе подготовленных механическим легированием;
- литейные технологии пропитки пористых каркасов из волокон, порошков или коротких волокон либо механического замешивания дискретных наполнителей в расплавы;
- газотермическое напыление композиционных смесей.

К наиболее распространенным твердофазным методам получения ММК относят технологии порошковой металлургии по вариантам [1]:

- горячее прессование или прокатка пакетов из матричной фольги и волокон;
- горячее прессование или прокатка пакетов из однослойных композиционных полуфабрикатов, подготовленных плазменным напылением;
- горячее прессование полуфабрикатов в виде волокон или жгутов, покрытых металлом;
- изготовление однослойных или многослойных МК методом динамического прессования с высокими энергиями и скоростями;

- экструзия матрицы с распределенными в ней короткими волокнами или частицами.

Давление подбирают в каждом конкретном случае, технология ориентируется на отдельные типы изделий. К недостаткам следует отнести неконтролируемое качество связи, пористость, необходимость специальной подготовки и обработки порошков.

На сегодняшний день одним из наиболее передовых и инновационных является метод искрового плазменного спекания (ИПС). Данный метод реализует идею о консолидации материала путем приложения внешнего давления при одновременном прохождении импульсного тока через образец. Пропускание больших токов (от 0.1 до 10кА) и коротких импульсов (от 1мс до 1с) напрямую через образец позволяет добиться высоких скоростей нагрева (до 2500 °С/мин), что значительно снижает время процесса спекания, тем самым позволяя контролировать рост зерен. Прилагаемое давления в процессе спекания позволяет получить плотность материала близкую к теоретическому значению, что оказывает положительное влияние на механические характеристики получаемого композита. Помимо высоких скоростей нагрева импульсы тока порождают сильное азимутальное магнитное поле. В результате взаимодействия сильного магнитного поля с порождающим его током возникают силы стремящиеся обжать образец в радиальном направлении, что обеспечивает высокие показатели конечной плотности. На рисунке 5 представлена схема типичной установки для искрового плазменного спекания.

Установка для искрового плазменного спекания оборудована вакуумной камерой, что позволяет проводить спекание в среде инертного газа или в вакууме. Спекаемый порошок находится в графитовой форме, что ограничивает прикладываемое давление порогом 100Мпа. Помимо проводящих материалов и полупроводников, способ искрового плазменного спекания подходит и для не проводящих материалов, по сколько порошок

дополнительно нагревается за счет резистивного тепловыделения графитовой матрицы.

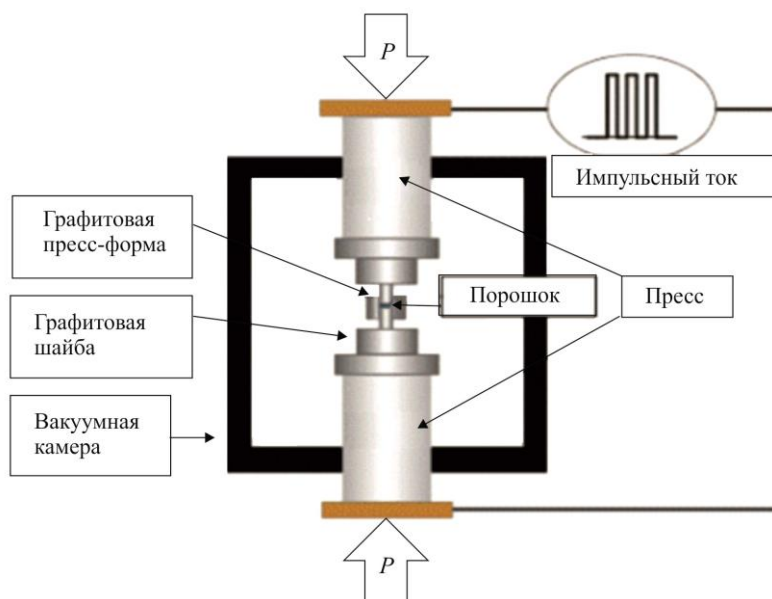


Рис. 5 Схема установки для искрового плазменного спекания.

Процесс искрового плазменного спекания начинается с подготовки порошков. С начала промышленные порошки титанового сплава и бора или диборида титана смешиваются для получения однородного распределения. Следующим этапом является непосредственно спекание порошков. Порошки помешают в графитовую матрицу и спекают при температурах 800-1200°C с приложенным внешним давлением 1-50МПа в течение не более 15 минут в атмосфере вакуума. Порошки бора или диборида титана реагируют с титановой матрицей с образованием равномерно распределенных волокон моно борида титана. Средний диаметр волокон моноборида титана составляет 0.2-2мкм в зависимости от режима спекания и размеров частиц порошков. Пористость синтезированного композита достигает 99% и зависит от режима ИПС. Так же в зависимости от температуры спекания в образцах наблюдается не прореагировавшие частицы диборида титана.

Преимуществами искрового плазменного спекания, несомненно, являются: короткий промежуток времени синтеза, возможность

прикладывания внешнего давления, высокие скорости нагрева, низкая пористость получаемых образцов, наличие вакуумной камеры, возможность спекания неэлектропроводных порошков. К недостаткам метода относятся: малые размеры получаемых образцов.

1.4 Микроструктура композита Ti-TiB.

Микроструктура композита Ti-TiB зависит от способа изготовления, режимов изготовления, исходных материалов, и последующих обработок. Типичная микроструктура композита Ti-TiB состоит из титановой матрицы и равномерно распределенных и хаотично ориентированных волокон моноборида титана.

Сильное влияние на микроструктуру оказывает температура синтеза. В работе [10] композитный материал получали методом искрового плазменного спекания порошков диборида титана и титана в пропорциях 5:95, 15:85 и 25:75 TiB₂/Ti при температурах 950, 1050, 1150 и 1250°C в течении пяти минут. На рисунке 6 представлены микроструктура композита Ti-TiB полученного методом искрового плазменного спекания при температурах 950, 1050, 1150 и 1250°C. Микроструктура полученного композита представляет собой титановую матрицу с хаотично ориентированными волокнами моноборида титана. Авторы отмечают, что при увеличении температуры спекания объёмная доля моноборида титана увеличивается и снижается концентрация диборида титана. Так же в работе отмечается увеличение размеров волокон моноборида титана при увеличении температуры. Такие результаты связаны с зависимостью скорости диффузии от температуры.

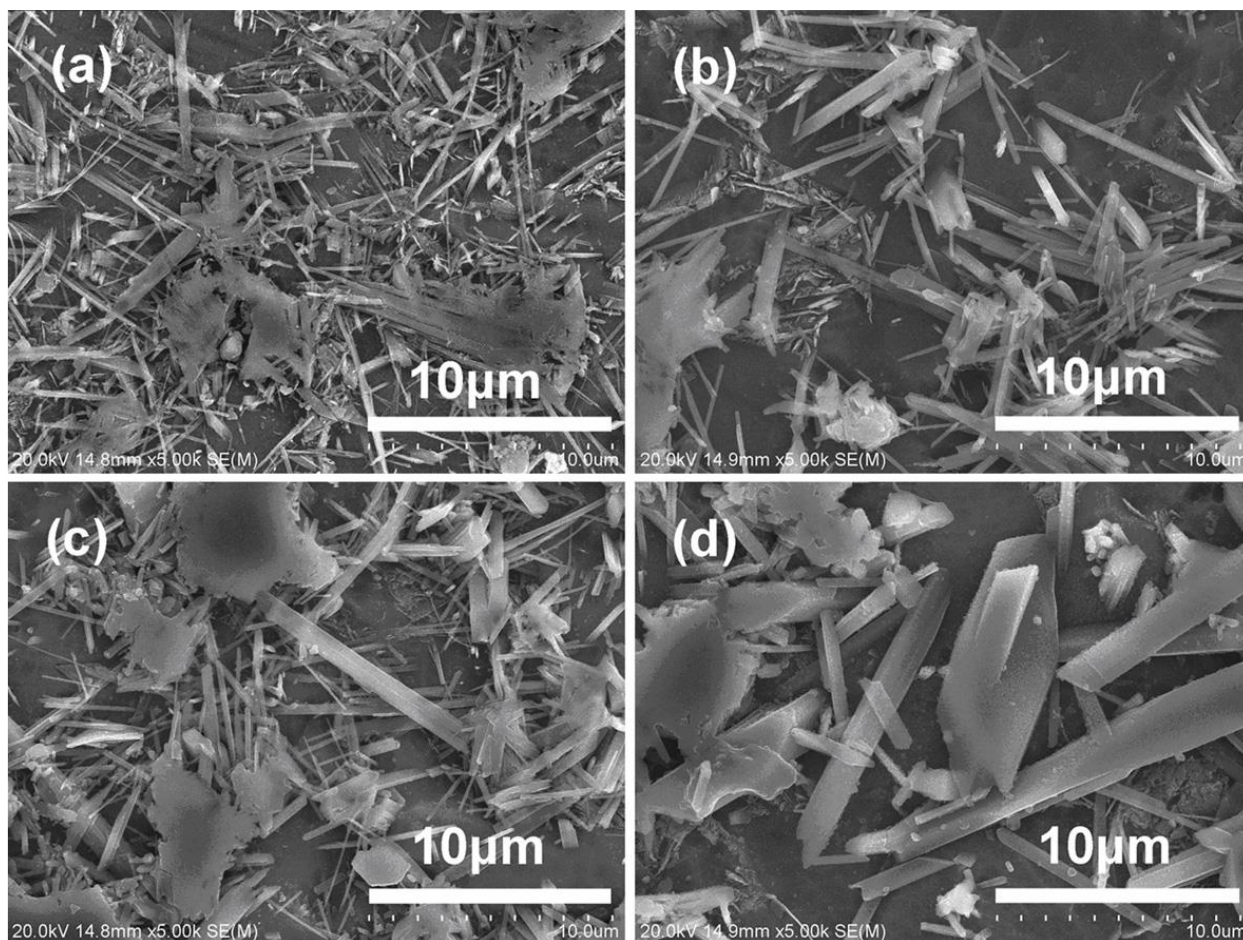


Рис. 6 Микроструктура композита Ti-TiB полученного методом искрового плазменного спекания при температурах: а - 950°C, б - 1050°C, в - 1150°C и г -1250°C [10].

Помимо влияния температуры на размеры волокон моноборида титана заметное влияние на микроструктуру композита оказывает размер исходных частиц порошка диборида титана. В работе [11] отмечалось влияние размера исходных частиц порошка диборида титана на отношение длины к диаметру волокон моноборида титана. Композитный материал был синтезирован методом искрового плазменного спекания порошков диборида титана с размерами частиц 0.5, 1, 3 мкм и сплава Ti-6Al-4V при температуре 1200°C и давлении 50 МПа в течение 5 минут. Авторы отмечают, что при уменьшении размера частиц диборида титана возрастал коэффициент отношения длины к диаметру волокон моноборида титана. Авторы объясняют этот факт

различной скоростью диффузии атомов бора в продольном и поперечном направлении волокон моноборида титана.

Деформационная обработка композита Ti-TiB так же оказывает влияние на микроструктуру. В работе [12] была проведена холодная прокатка со степенями деформации 30, 55 и 80% образцов композита Ti-TiB с объёмной долей моноборида титана 8,5 и 12%. Было показано, что с увеличением степени деформации волокна моноборида измельчаются за счет образования микротрещин (рис. 7).

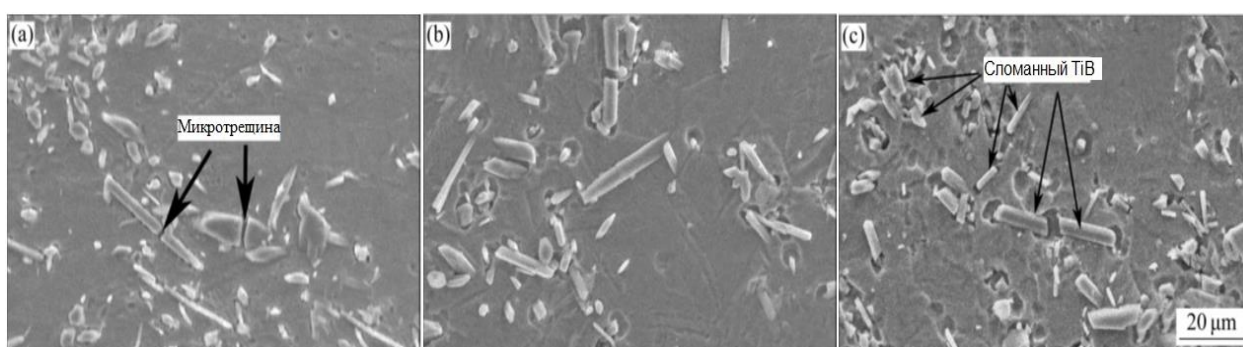


Рис. 7 Микроструктура композита Ti-8.5%TiB прокатанного на степень деформации: а - 30%, б - 55%, с - 80% [12].

1.5 Механические свойства композита Ti-TiB

Благодаря жестким и прочным волокнам моноборида титана композиционные материалы на основе Ti-TiB обладают более высокими значениями модуля Юнга и предела прочности по сравнению с титановыми сплавами. Механические свойства таких композитов в значительной степени зависят от методов изготовления, последующей обработки и объёмной доли волокон моноборида титана.

Одним из преимуществ композиционных материалов на основе Ti-TiB является повышенный модуль упругости по сравнению с титановыми сплавами, что важно, поскольку титановые сплавы имеют относительно низкий модуль Юнга. Модуль упругости технически чистого титана

составляет 105–110 ГПа, а титанового сплава Ti-6Al-4V – 115 ГПа [1]. Как видно из таблицы 1.2, модуль Юнга композитного материала зависит от объёмной доли волокон моноборида титана, армирование титана 10 об.% волокнами моноборида повышает модуль упругости на 15-20%, а армирование 80 об.% приводит к увеличению модуля Юнга практически в четыре раза. Так же стоит отметить, что модуль Юнга композита зависит от способа получения и последующей обработки.

Прочность и пластичность коротковолокнистых композиционных материалов Ti-TiB, так же как и модуль Юнга зависят от объёмной доли волокон моноборида титана, а также от способа получения и последующий обработки композиционного материала. По сравнению с матричными титановыми сплавами композиты на основе Ti-TiB обладают большей прочностью при меньших значениях относительного удлинения. Также как и в случае многих других композиционных материалов с титановой матрицей прочностные свойства композитов Ti-TiB с повышением температуры испытания уменьшаются в меньшей степени по сравнению с титановыми сплавами. Это объясняется большей жаропрочностью волокон моноборида титана [1]. Как видно из таблицы 1.2 введение даже небольшого количества волокон моноборида титана 10 об.% в титановую матрицу, повышает предел прочности в два раза, однако с увеличением объёмной доли моноборида титана больше 15 об.% в композите предел прочности уменьшается, а пластичность стремиться к нулю.

Таблица 1.2

Механические характеристики композита Ti-TiB [1].

Сплав, (TiB в об.%)	Получение и обработка	E, ГПа	σ_b , МПа	δ , %
Ti + 10TiB	Литье, горячая деформация	131	902	5,6
Ti + 15TiB	Литье, горячая деформация	139	903	0,4
Ti + 20TiB	Порошковая металлургия	148	673	0
Ti + 40TiB	СВС	192	140	0
Ti + 80TiB	СВС	391	207	0
Ti-6Al-4V + 8,5TiB	Литье	138	1033	0,9
Ti-6Al-4V + 8,5TiB	Литье, всесторонняя ковка	132	1128	2,7
Ti-6Al-4V + 8,5TiB	Литье, всесторонняя ковка, прокатка, термообработка	148	1495	4,6
Ti-6Al-4V + 8,5TiB	Литье, β -прокатка	145	1368	4,7
Ti-6Al-4V + 10TiB	Механическое легирование	137	1000	0,25
Ti-6Al-4V + 20TiB	Порошковая металлургия	145	1018	0,1
Ti-6Al-4V + 20TiB	Порошковая металлургия, экструзия	170	1215	0,5
Ti-6Al-4V + 40TiB	Порошковая металлургия, экструзия	210	864	0
Ti-1100M + 7,5TiB	Литье	-	1050	0,86
Ti-1100M + 7,5TiB	Литье, осадка	-	1180	2,2
Ti-1100M + 7,5TiB	Литье, осадка, прокатка	-	1220	5,73

Хрупкость, ведущая к понижению прочности композитов с большой долей волокон моноборида титана, обусловлена преждевременным разрушением. Однако стоит отметить, что механические характеристики так же зависят от способа получения, а точнее от дефектов структуры, возникающих при получении композитов. Частицы диборида титана не прореагировавшие с титановой матрицей в ходе получения композита так же могут быть причиной преждевременного разрушения [14].

Изучив приведенные выше работы, можно сделать вывод о необходимости разработать технологию получения металломатричного

композита Ti-TiB, обладающего повышенными и в то же время сбалансированными механическими свойствами, а так же исследовать возможности последующей модернизации структуры и свойств.

Цель: Исследовать структуру и свойства композита Ti-TiB и возможности повышения его свойств.

Задачи:

1. Определить параметры синтеза композита Ti-TiB.
2. Исследовать исходную структуру и механические свойства композита Ti-TiB.
3. Изучить влияние пластической деформации при повышенных температурах на эволюцию микроструктуры и механические свойства композита Ti-TiB.

Глава 2. Материал и методика исследования

2.1 Материалы исследования

Для проведения исследований использовали порошок титана чистотой 99.1% со средним размером частиц 25 ± 10 мкм и диборида титана (TiB_2) с чистотой 99.9%, средний размер частиц которого равен $4\pm 1,5$ мкм. Весовая доля диборида титана в исходной смеси составила 10% (что составляет 17% TiB при реакции $\text{TiB}_2 + \text{Ti} \rightarrow 2\text{TiB}$).

2.2 Методика приготовления смеси

Смесь порошков с содержанием TiB_2 10% перемешивали в вибрационной дисковой мельнице Retsch RS 200 в течение одного часа со скоростью 700 об/мин в среде этилового спирта. Для предотвращения нагрева смеси перед перемешиванием размольный стакан охлаждали жидким азотом ($T=-196^\circ\text{C}$).

2.3 Искровое плазменное спекание

Синтез композита Ti/TiB осуществляли технологией искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Thermal Technology SPS10-3 при температурах 850°C и 1000°C (выше и ниже температуры $\alpha\leftrightarrow\beta$ фазового перехода $\sim 910^\circ\text{C}$) с давлением 40 МПа и временем выдержки 15 мин. Масса одной навески для синтеза составляла 21 г. По итогу спекания были получены заготовки размерами: $\varnothing 19$ мм и высота 20 мм.

2.4 Подготовка образцов для металлографических исследований

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась по следующей технологии:

1. Из заготовок композита на электроэрозионном станке Sodick AQ300L вырезаются образцы.
2. Шлифовка на наждачной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости на шлифовально-полировальных станках LaboPol-5 фирмы StruersA/S (Дания).
3. Финальная полировка на диске Struers MD-Chem с использованием суспензии O-PS (SiC) со средним размером абразивных частиц ~50 нм.
4. Электрополировка с помощью установки Struers LectroPol в электролите состава: 60 мл хлорной кислоты, 600 мл метанола, 360 мл бутанола. При напряжении $U=32\text{В}$ и температуре $T\approx 4^\circ\text{C}$. Время электрополировки $t\approx 1\text{мин}$.

2.5 Методика электронно-микроскопических исследований

Подготовку фольг на первом этапе проводили при помощи установки Struers LaboPol – 5 в следующей последовательности:

1. Уменьшение толщины металлического материала с помощью шлифовки на наждачной бумаге.
2. Постепенное уменьшение зернистости наждачной бумаги по мере уменьшения толщины металлического материала (фольги). Конечная толщина фольги 100 мкм.

После механической шлифовки для достижения качества поверхности проводили электролитическую полировку поверхности исследуемых фольг. Электрополировку образцов проводили на установке TenuPol-5 с использованием электролита состава: 60 мл HClO_4 , 600 мл метанола

(CH₃OH), 360 мл бутанола (C₄H₉OH) при температуре электролита -35⁰С и напряжении 29.5 В. После электролитической полировки фольгу промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе. Исследование готовых фольг осуществляли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ.

2.6 Определение среднего размера зерна методом секущих линий

Метод подсчета пересечений границ зерен состоит в подсчете зерен, пересеченных отрезком прямой, и определении среднего условного диаметра. Для того чтобы провести статистический анализ, прежде всего, необходимо определиться с количеством измерений. Обычно количество измерений колеблется в пределах 300...500.

Для определения среднего размера зерна на изображениях, полученных при помощи оптического микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии. Было посчитано количество пересечений границ зерен с проведенными секущими линиями. На основании данных результатов был оценен средний размер зерна по формуле 4.

$$D_{cp} = L/N \quad (4),$$

где L длина секущей линии (мм); N – количество пересечений границ зерен с секущей линией.

2.7 Микроструктурные исследования

Исследование микроструктуры проводились согласно стандарту ASTM E1382-97 с использованием оптического микроскопа Olympus GX71 при помощи программного обеспечения для количественного анализа изображения AnalySIS start. Для выявления микроструктуры использовалось

химическое травление в реактиве следующего состава: 2 мл HNO_3 + 2 мл HF + 96 мл H_2O .

2.8 Ковка

Для проведения всесторонней изотермической ковки (ВИК) были вырезаны образцы цилиндрической формы размером 19x20мм. Всесторонняя изотермическая ковка (этот метод также известен как «abc» деформация [5]) заключалась в последовательном сжатии призматического образца вдоль трех ортогональных направлений (Рис.8). ВИК выполнялась на испытательной машине Instron 300LX на воздухе при температуре 850°C. Начальная скорость деформации и истинная деформация каждого этапа ВИК составляли 10-3 с-1 и ~0,52 соответственно. Было проведено 5 этапов (осадок) с суммарной степенью истинной деформации $\Sigma=2.5$. Перед каждой осадкой призматическая форма заготовки восстанавливалась путем удаления искривленных поверхностей на электроэрозионном станке.

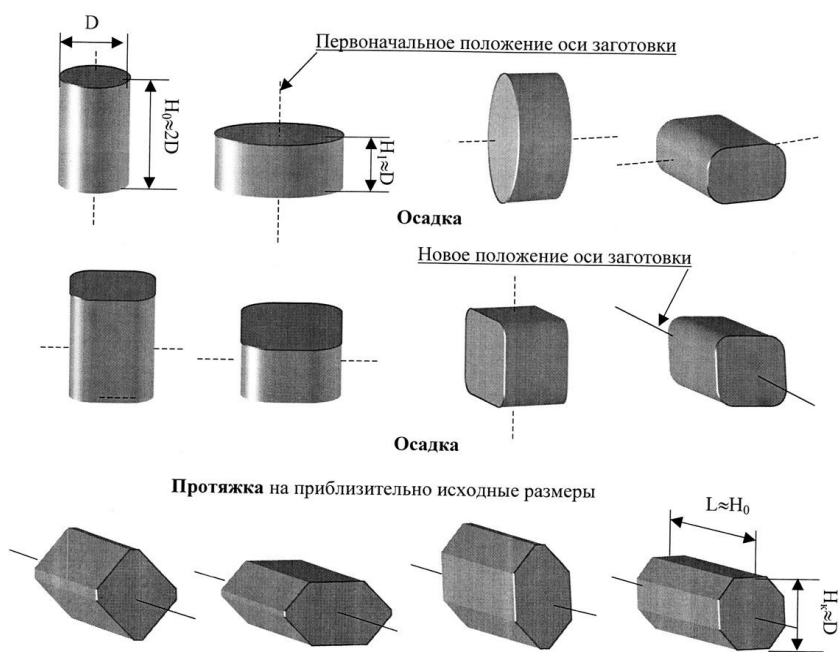


Рис. 8 Схема всесторонней изотермической деформации

2.9 Испытание на растяжение

Механические испытания на растяжение образцов проводили согласно ГОСТ 11701–84 «Методы испытаний на растяжение тонких листов и лент». Испытания проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 4 мм и размерами поперечного сечения 1,5×3 мм. Схема образца приведена на рисунке 9.

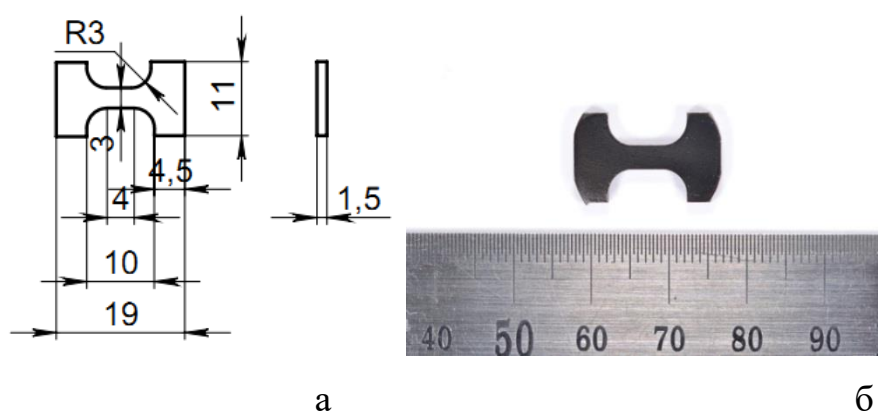


Рис. 9 Схема образца для испытания на растяжение (а); вырезанный образец композита для испытаний на растяжение (б)

Деформация образцов осуществлялась по схеме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине Instron–5882 при температуре 20°C и скорости деформации $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Для определения относительного удлинения δ на поверхность образцов алмазной иглой наносили тонкие поперечные риски. Расстояние между ними измеряли до и после испытания на инструментальном микроскопе Olympus STM 6. Погрешность измерения составляла (0,5%).

2.10 Определение микротвёрдости

Использовался метод измерения микротвёрдости по Виккерсу. В качестве индентора используется правильная четырёхгранная алмазная пирамида с углом при вершине 136°. Нагрузка- 0,05~5Н. Число твёрдости

HV определяют делением нагрузки в килограммах на площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка:

$$HV = (2P \sin\alpha/2)/d^2 = 1,854P/d^2 \quad (5)$$

2.11 Методика определения коэффициента деформационного упрочнения

Для того, чтобы исследовать механическое поведение титана в ходе его пластической деформации, проводили расчет величины коэффициента деформационного упрочнения. Коэффициент деформационного упрочнения является характеристикой увеличения твердости и прочности материала, вызванного пластической деформацией. В данной работе коэффициент деформационного упрочнения θ_{HV} , нормированный на величину модуля сдвига G , рассчитывался из соотношения $\theta_{HV} = dHV/d\varepsilon/G$, где HV – величина микротвердости, а ε – истинная степень деформации. По физической сущности твердость выражает сопротивление пластической деформации. Величина твердости связана с пределом прочности материала следующим соотношением:

$$\sigma_B = k*HV \quad (6),$$

где, HV -величина твердости/микротвердости; k – коэффициент, величина коэффициента которого выбирается в соответствии с исследуемым материалом. Для титана и его сплавов $k \approx 0,3$.

2.12 Техника безопасности и охрана труда

Охрана труда и техника безопасности представляет собой комплекс мероприятий, разработанный и направленный на обеспечение безопасности труда и здоровья работников на рабочих местах в рабочее время при выполнении своих обязанностей, при работе с оборудованием. Работы в

лаборатории необходимо производить в халате, защищая одежду и кожный покров от попадания химически опасных реактивов. Рабочее место следует содержать в чистоте, не загромождать его посудой и посторонними предметами. Работы в лаборатории, студентами проводятся строго в присутствии преподавателя либо лаборанта, и строго в установленное преподавателем время. При неисправности в работе электроприбора (например, подсветка в микроскопе) необходимо обратиться к преподавателю. Чинить самостоятельно приборы запрещается.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Исследование влияния параметров перемешивания на структуру и механические свойства композита Ti/TiB

Для оценки влияния различных параметров на структуру и свойства образцов композита Ti/TiB, помимо температуры синтеза и состава смеси, изменяли способ перемешивания порошков (ручное перемешивание, перемешивание в дисковой вибрационной мельнице), продолжительность перемешивания (1,2 и 4 часа), способ охлаждения (охлаждение стакана жидким азотом, перемешивание в этиловом спирте).

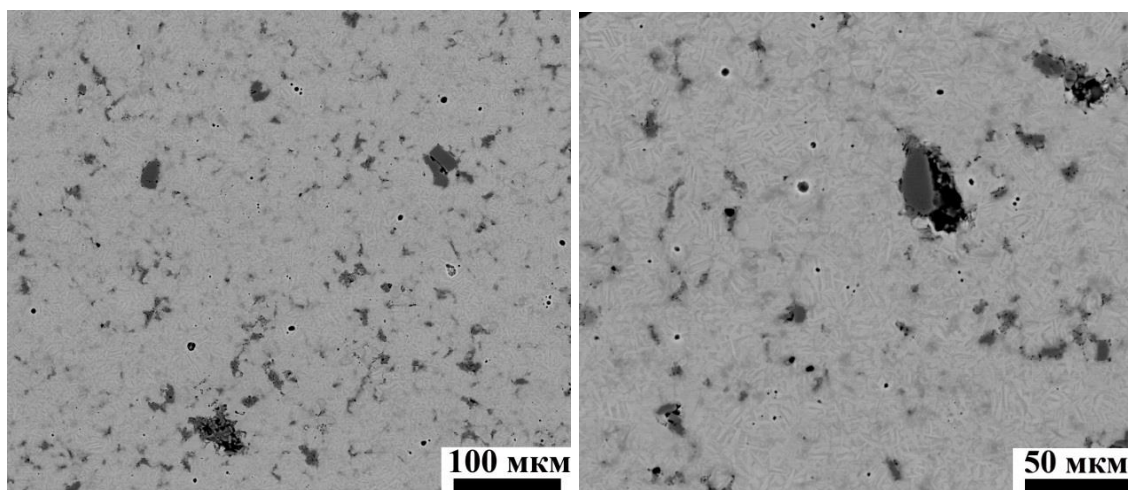


Рис. 10 Микроструктура композита Ti/TiB₂, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 10%, ручное перемешивание в изопропиловом спирте

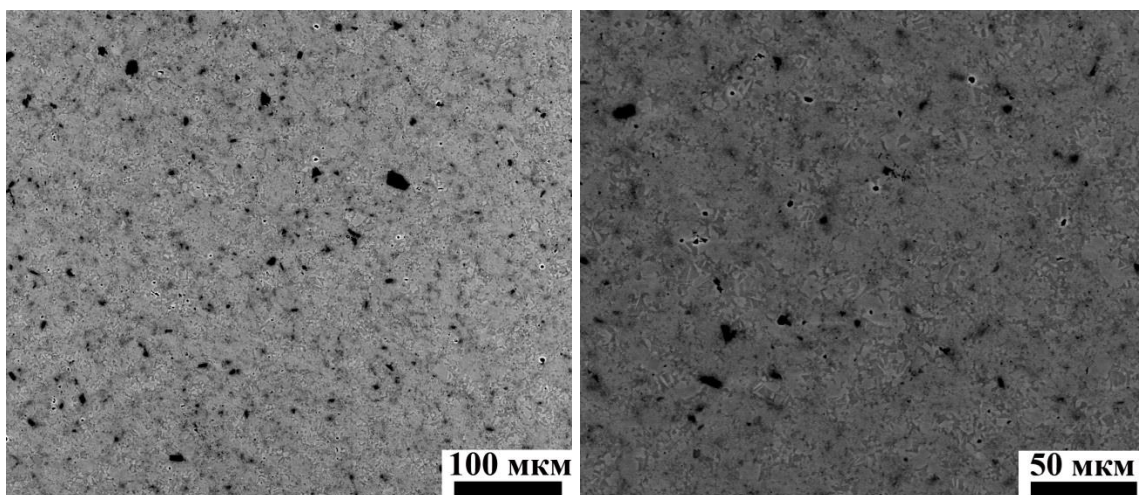


Рис. 11 Микроструктура композита Ti/TiB₂, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 10%, перемешивание в вибрационной дисковой мельнице в среде этилового спирта

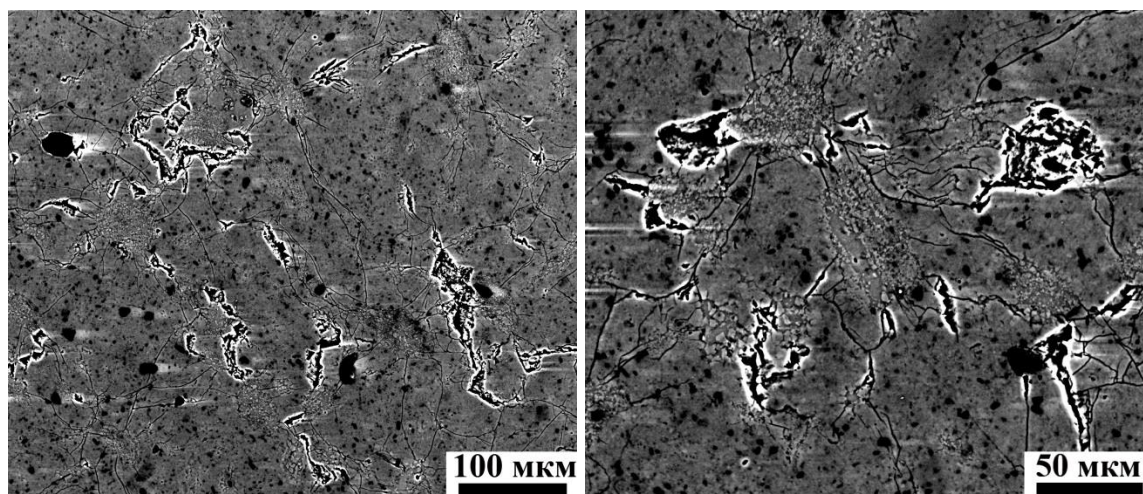


Рис. 12 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 10%, перемешивание 4 часа в вибрационной дисковой мельнице

Продолжительность перемешивания немонотонно влияет на качество заготовок Ti/TiB. Перемешивание в указанных условиях в течение 15 мин. не обеспечивает достаточной однородности конечной смеси. Также не обеспечивается достаточная однородность смеси в ходе ручного перемешивания даже в течение довольно продолжительного времени (~3

часа). Увеличение времени перемешивания в мельнице до 2 часов уменьшает долю остаточного диборида в спеченных заготовках, но, при этом, несколько снижает пластичность композита. Перемешивание в мельнице в течение 4-х часов ведет к интенсивному механохимическому взаимодействию между титаном и диборидом титана, что в итоге приводит к формированию, в результате последующего искрового плазменного спекания, чрезвычайно хрупкого состояния с большим количеством трещин.

Существенное значение имеют условия перемешивания. Поскольку в процессе перемешивания происходит нагрев порошка и ювенилизация поверхности частиц, сопровождаемая его агломерацией и налипанием на стенки мельницы и размольную гарнитуру, было использовано охлаждение стакана жидким азотом и добавление в порошок этилового спирта. Это позволило снизить разогрев порошка и заметно повысить однородность конечной заготовки. В таблицах 3.1 и 3.2 приведены механические свойства образцов Ti/TiB и параметры микроструктуры.

Таблица 3.1

Влияние режима перемешивания порошков на структуру композита.

Состояние	Средний размер частиц TiB ₂ , мкм	Средняя длина игл TiB, мкм	Средняя толщина игл TiB, мкм	Средний размер α-фазы, мкм	Объемная доля пор, %	Средняя длина трещин, мкм
1000°C 10% TiB ₂ меш. спирт	1.5±1.5	4.5±1.5	0.4±0.1	1.3±0.5	<1	-
1000°C 10% TiB ₂ меш. руч	7±5	5.5±2	1±0.3	1.5±0.5	<1	-

Таблица 3.2

Влияние режима перемешивания порошков на механические свойства.

Состояние	Микротвердость, НV	К _c
1000°C 10% TiB ₂ руч.	456±15	13*10 ⁶
1000°C 10% TiB ₂ спирт	683±19	5.7*10 ⁶
1000°C 10% TiB ₂ 4 часа	965±106	3.1*10 ⁶

3.2 Исследование влияния температуры искрового плазменного спекания на эволюцию микроструктуры композита Ti/TiB

Температура ИПС 850°C

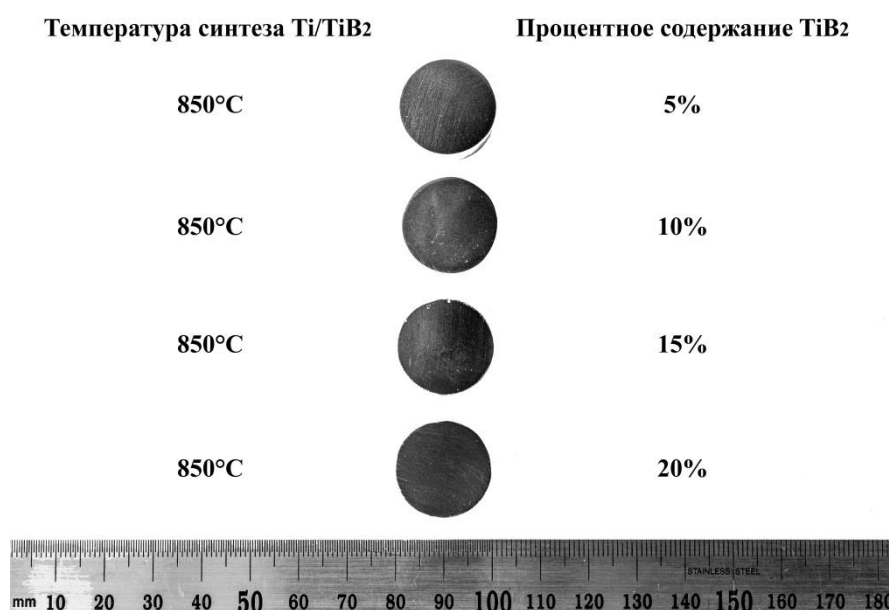


Рис. 13 Заготовки композита, спекенного при 850°C

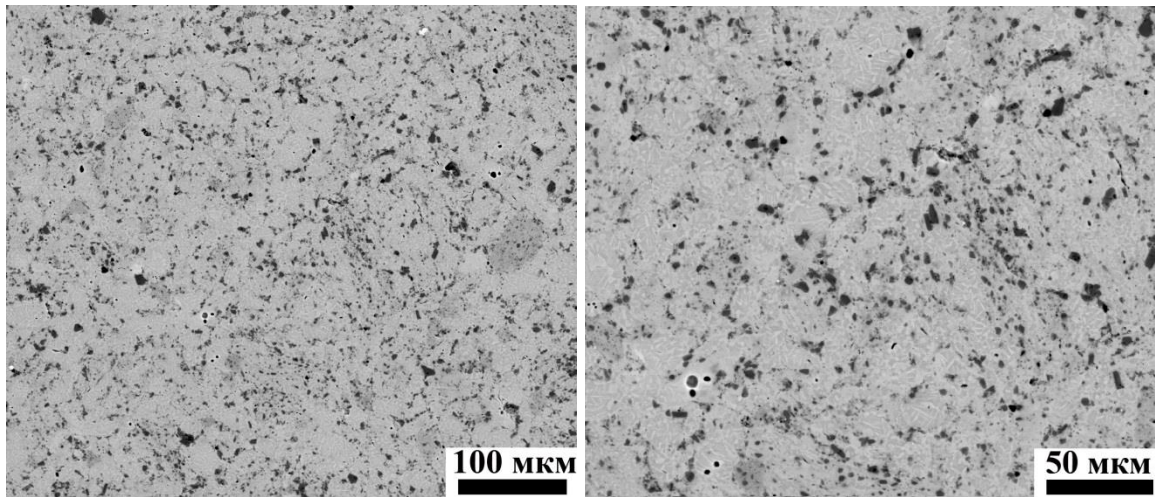


Рис. 14 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 850°C, содержание TiB₂ 5%

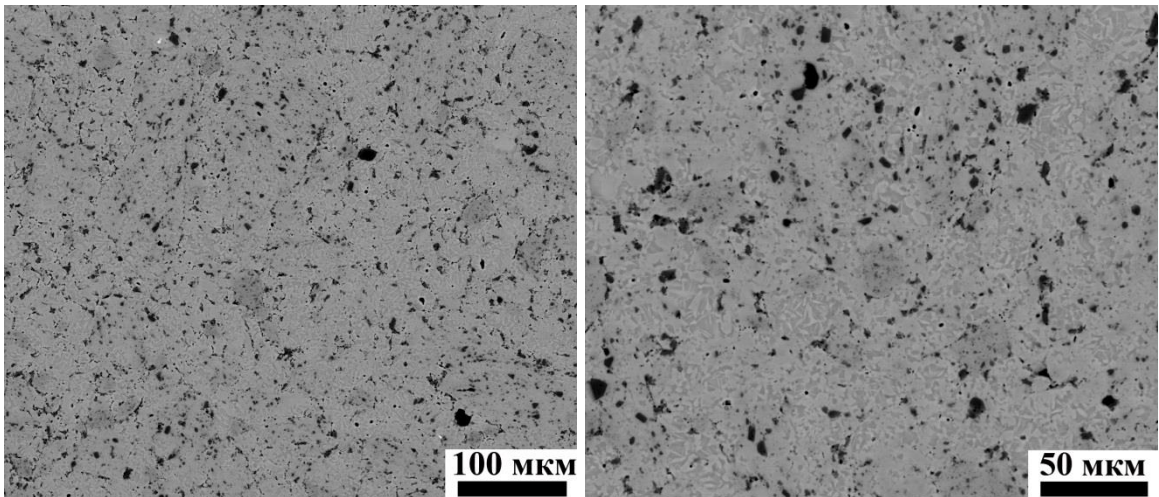


Рис. 15 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 850°C, содержание TiB₂ 10%

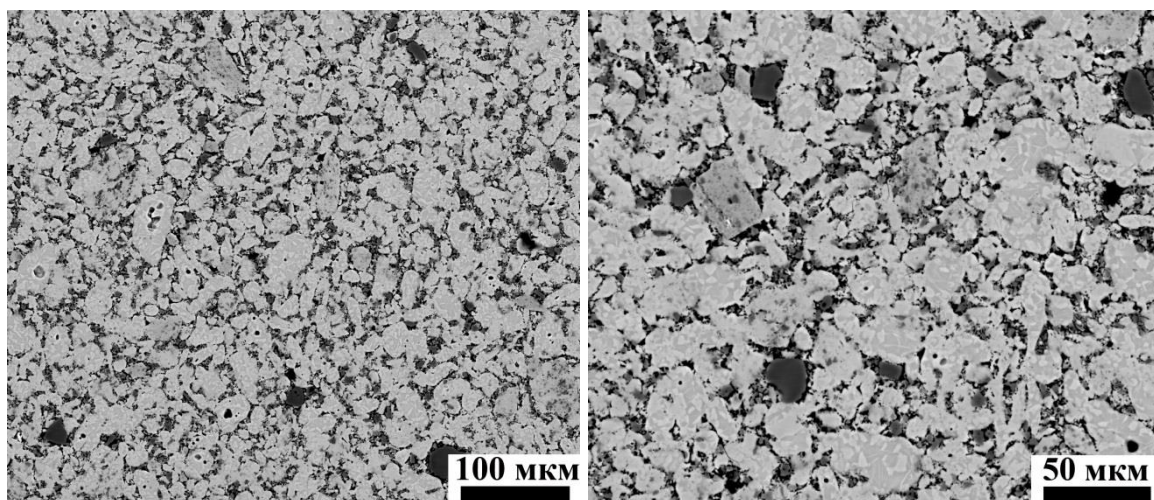


Рис. 16 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 850°C, содержание TiB₂ 15%

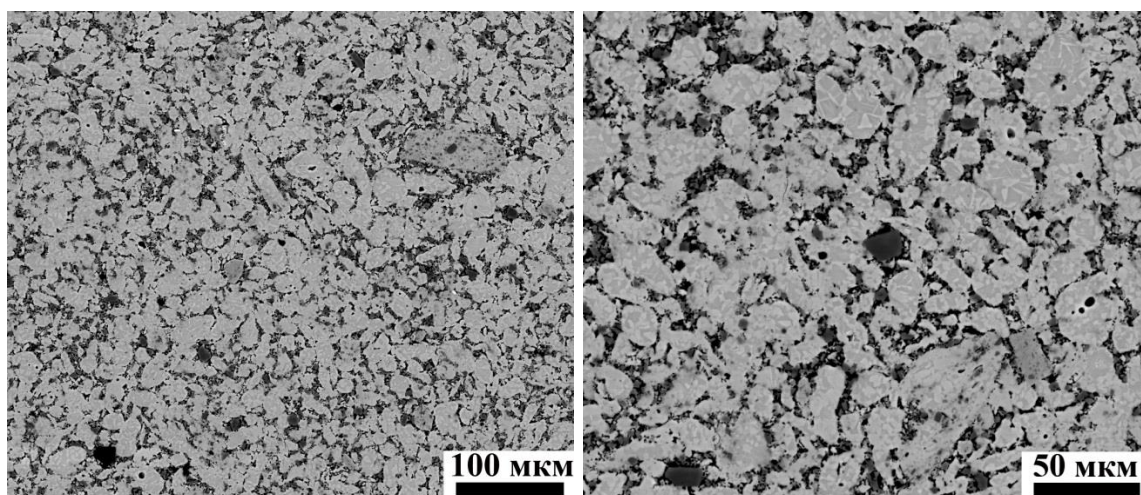


Рис. 17 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 850°C, содержание TiB₂ 20%

При исследовании микроструктуры композита после искрового плазменного спекания при $T=850^{\circ}\text{C}$ установлено, что содержание армирующего компонента TiB₂ более 10% приводит к формированию ярко выраженной прослойки частиц TiB₂ между зернами Ti/TiB. Также по границам зерен Ti/TiB обнаружены поры, их объёмная доля составляет 10-12%. В таблице 3.3 приведены измеренные параметры микроструктуры для данного состояния.

Таблица 3.3

Состояние	Средний размер частиц TiB ₂ , мкм	Средняя длина игл TiB, мкм	Средняя толщина игл TiB, мкм	Средний размер α-фазы, мкм	Объемная доля пор, %	Средняя длина трещин, мкм
850°C 5% TiB ₂	2.5±1.5	4±1.5	0.5±0.2	2±1	<1	-
850°C 10% TiB ₂	2±1	5±2.5	0.7±0.2	2.5±1	<1	-
850°C 15% TiB ₂	2.5±2.5	5.5±2	0.8±0.5	3±1.5	12	5.5±3
850°C 20% TiB ₂	2.5±1.5	5.5±2	0.8±0.2	2±1	10	5.5±3

Температура ИПС 1000°C

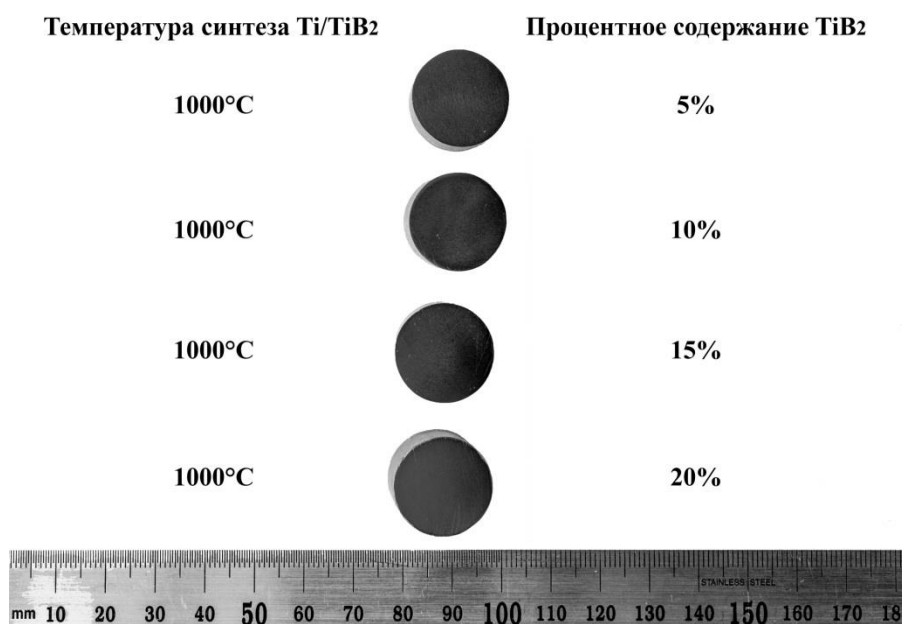


Рис. 18 Заготовки композита, спеченного при 1000°C

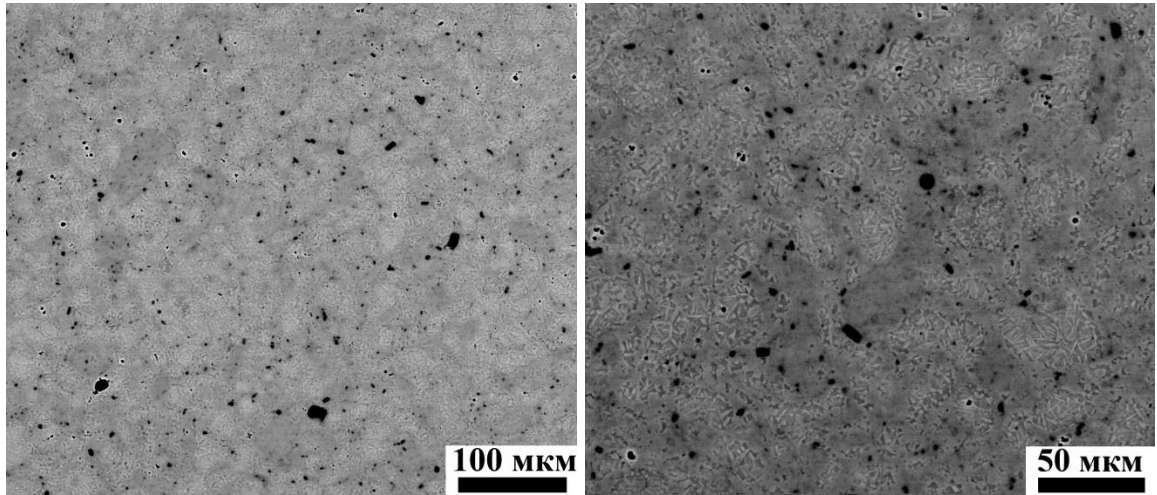


Рис. 19 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 5%

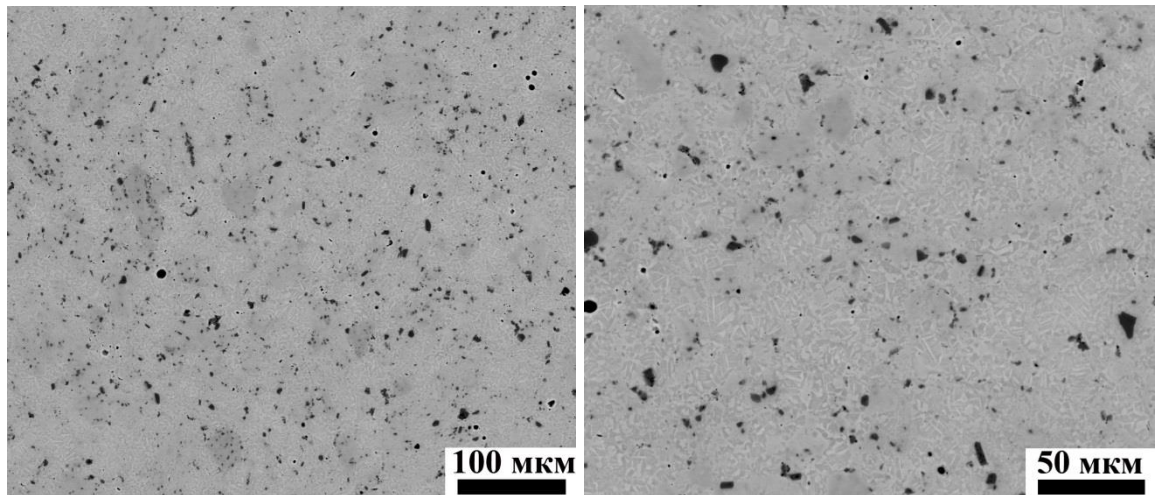


Рис. 20 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 10%

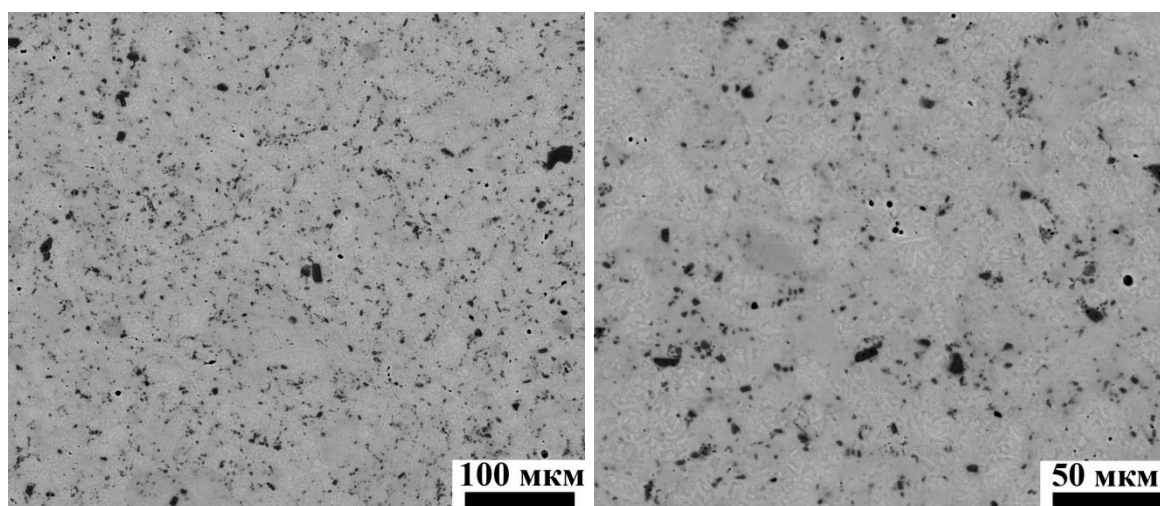


Рис. 21 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 15%

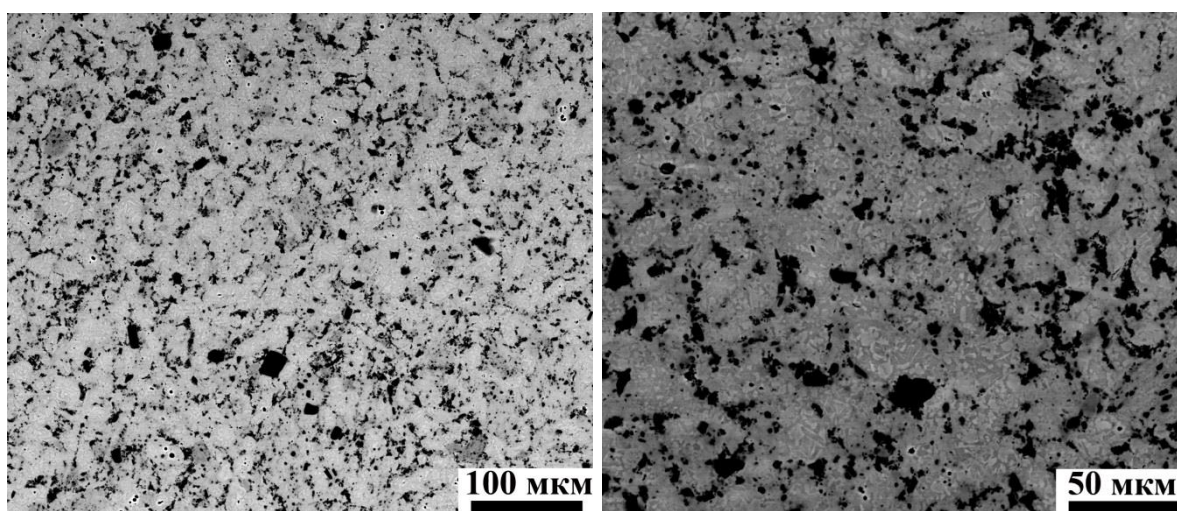


Рис. 22 Микроструктура композита Ti/TiB, спеченного при 1000°C, содержание TiB₂ 20%

После спекания при $T=1000^{\circ}\text{C}$ получена структура композита Ti/TiB с наименьшим количеством дефектов. Прослойка непрореагировавшего TiB₂ по границам зерен Ti/TiB отсутствует, что позволяет сделать вывод о значительном повышении прочностных характеристик в сравнение с композитом синтезированным при $T=850^{\circ}\text{C}$. В таблице 3.4 приведены измеренные параметры микроструктуры.

Таблица 3.4

Состояние	Средний размер частиц TiB ₂ , мкм	Средняя длина игл TiB, мкм	Средняя толщина игл TiB, мкм	Средний размер α-фазы, мкм	Объемная доля пор, %	Средняя длина трещин, мкм
1000°C 5% TiB ₂	2.5±2	4.5±1.5	0.6±0.2	1.3±0.5	<1	-
1000°C 10% TiB ₂	2.5±1.5	6±2	0.7±0.2	1.5±0.5	<1	-
1000°C 15% TiB ₂	2.5±2	4.5±1.5	0.5±0.2	1.5±0.5	<1	-
1000°C 20% TiB ₂	2±1.5	4.5±1.5	0.5±0.1	2±1	<1	-

3.3 Исследование влияния температуры искрового плазменного спекания на механические свойства композита Ti/TiB

Измерение микротвердости

Измерение микротвердости показало ее повышение (Таблица 3.5) с увеличением содержания TiB в образцах, синтезированных при температуре 1000°C и, наоборот, снижение микротвердости с увеличением TiB в заготовках, полученных ниже температуры полиморфного превращения - 850°C. Данная закономерность связана с ростом дефектности образцов, полученных при более низких температурах, что обусловлено, как наличием трещин в структурах, так большим количеством остаточного TiB₂, который не имеет хорошей связи с титановой матрицей, в отличие от образовавшегося TiB. Уровень микротвердости, получаемый в образцах Ti/TiB (1000°C, 20% TiB₂) составляет 819±33 единиц Hv, что более чем в 5 раз превышает твердость технически чистого титана.

Таблица 3.5

Зависимость микротвердости композита Ti/TiB от температуры синтеза и доли армирующего компонента TiB₂.

Температура синтеза	5% TiB ₂	10% TiB ₂	15% TiB ₂	20% TiB ₂
850°C	600 HV	580 HV	500 HV	520 HV
1000°C	690HV	690 HV	710 HV	820 HV

Оценка трещиностойкости

Для оценки трещиностойкости композита измеряли длину трещин, образующихся вокруг отпечатка индентора при измерении микротвердости, и затем находили величины напряжений в вершине трещины K_C по формуле $K_C = x(E/H)^{0,5} (P/c^{3/2})$, где x - эмпирическая константа, зависящая от геометрии индентора (0,016 в нашем случае), E - модуль Юнга, H - твердость, P - нагрузка на индентор, c - длина трещины.

Таблица 3.6

Зависимость трещиностойкости композита Ti/TiB от температуры синтеза и доли армирующего компонента TiB₂.

Температура синтеза	5% TiB ₂	10% TiB ₂	15% TiB ₂	20% TiB ₂
850°C	4,9	5,1	4	3,9
1000°C	5,4	4,9	4,8	4,6

Полученные результаты показывают, что величина K_C имеет тенденцию к снижению при повышении содержания TiB в композите и изменяется в интервале 4,5-6 МПа м^{1/2}. Также можно отметить самые низкие значения K_C в образцах, спеченных при 850°C с содержанием TiB₂ 15 и 20%

(Таблица 3.6). Вероятно, это связано с формировавшейся ярко выраженной прослойки непрореагировавших частиц TiB_2 между зёрнами Ti/TiB .

Проанализировав полученные результаты, в качестве наиболее оптимальной технологии перемешивания, был выбран режим перемешивания в течение одного часа в среде этилового спирта с предварительным охлаждением размольного стакана и фурнитуры в среде жидкого азота. Так же основываясь на результатах ряда опытов по синтезированию композита Ti/TiB с различной долей армирующего компонента TiB_2 (5%,10%,15% и 20%) и при различных температурах спекания ($850^{\circ}C$ и $1000^{\circ}C$) был сделан вывод о том, что наиболее перспективным для дальнейшего исследования является композит синтезированный при температуре $1000^{\circ}C$ с долей армирующего компонента TiB_2 - 10%.

3.4 Исследование микроструктуры и механических свойств синтезированного при $1000^{\circ}C$ композита Ti/TiB с долей армирующего компонента TiB_2 - 10%.

На рисунке 23 представлена микроструктура композита Ti/TiB после спекания при $1000^{\circ}C$. Можно выделить 3 структурных составляющих: титановая матрица, волокна моноборида титана, сформировавшегося в ходе реакции $Ti+TiB_2=2TiB$, а также частицы остаточного непрореагировавшего TiB_2 , объёмная доля которого составляет 2% (Рис. 23а). Доля пор в структуре не превышает 0.5%. Количественная оценка показала, что диаметр волокон составляет 63 ± 15 нм. ПЭМ анализ также показывает неоднородное распределение нитевидных кристаллов TiB в титановой матрице (Рис. 23б).

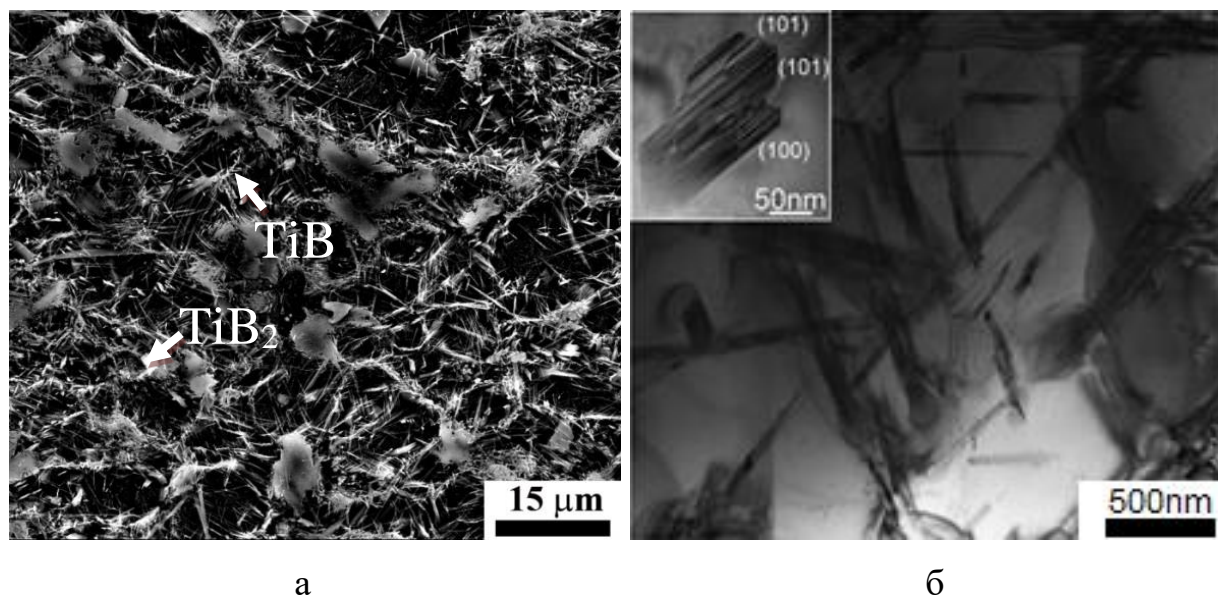


Рис. 23 СЭМ (а) и ПЭМ (б) изображения микроструктуры композита Ti/TiB после ИПС при 1000°С

Результаты рентгеноструктурного анализа (Рис. 24) показали, что в композите Ti/TiB обнаружены следующие фазы: α Ti (ГПУ решетка, $a=0.29$ нм, $c=0.47$ нм), TiB₂ (ГПУ решетка, $a=0.3$ нм, $c=0.32$ нм) и TiB (орторомбическая решетка, $a=0.61$ нм, $b=0.3$ нм, $c=0.45$ нм). Опираясь на опыт предшествующих исследований, можно сказать, что дифракционные пики α Ti в образцах спеченных при 1000°С несколько выше, чем в образцах синтезированных при более низких температурах [13]. Подобная закономерность наблюдается и в отношении полной ширины на половине максимума хорошо различимых пиков (0002), (10-11) и (10-10). Расширение пика может быть обусловлено большой плотностью дислокаций и наличием остаточных напряжений. Интенсивность пиков, соответствующих TiB₂, уменьшается при увеличении температуры синтеза, что указывает на уменьшение объёмной доли этой фазы. Процентное содержание фаз, полученное с помощью количественного рентгеноструктурного анализа составило: 79.2% Ti, 18.7% TiB и 2% TiB₂, после спекания при 1000°С.

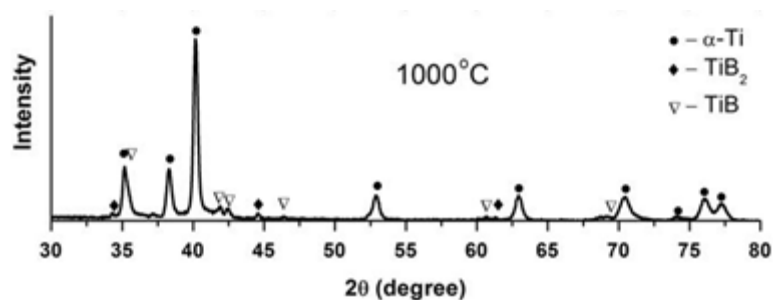
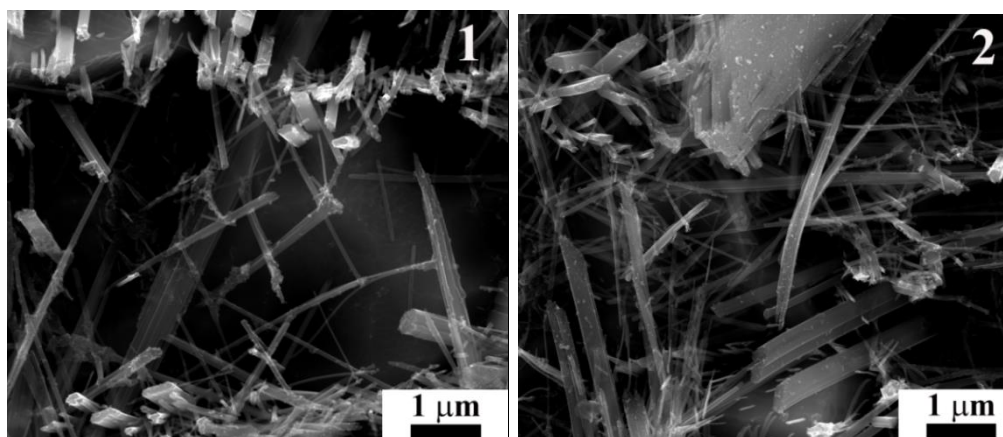


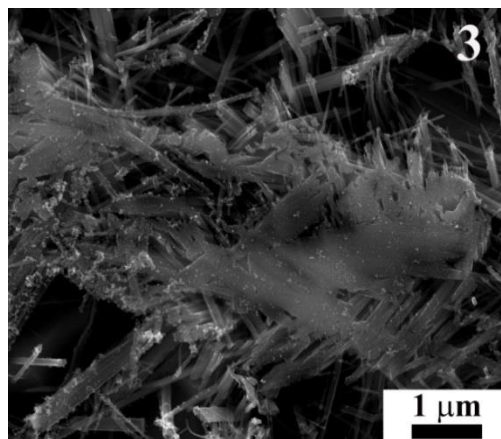
Рис. 24 Рентгеноструктурный анализ дифракционных пиков

Исследования микротвердости композита показали зависимость от структурных составляющих (Рис. 25). Максимальные показатели 943 ± 175 HV соответствуют частицам TiB_2 . Показатели микротвердости титановой матрицы с небольшим количеством TiB составили 642 ± 25 HV; увеличение плотности усов TiB привело к повышению микротвердости до 762 ± 45 HV.



а

б



В

Рис. 25 Три характерных области в структуре композита Ti/TiB

Испытание композита на растяжение в интервале температур 400-700°C (Рис. 26), показало наличие заметной пластичности лишь при температуре 500°C и выше. При 400°C образец разрушился в упругой области. Следует отметить, что форма кривых напряжение-деформация, полученных при растяжении 500-700°C, свидетельствует о коротком этапе равномерной деформации и довольно ранней локализации пластического течения. Такое механическое поведение характерно для сильно деформированных или ультрамелкозернистых металлических материалов из-за отсутствия эффективного механизма упрочнения [15, 17]. Таким образом, полученные результаты показывают, возможность деформационной обработки при температурах не ниже 500°C.

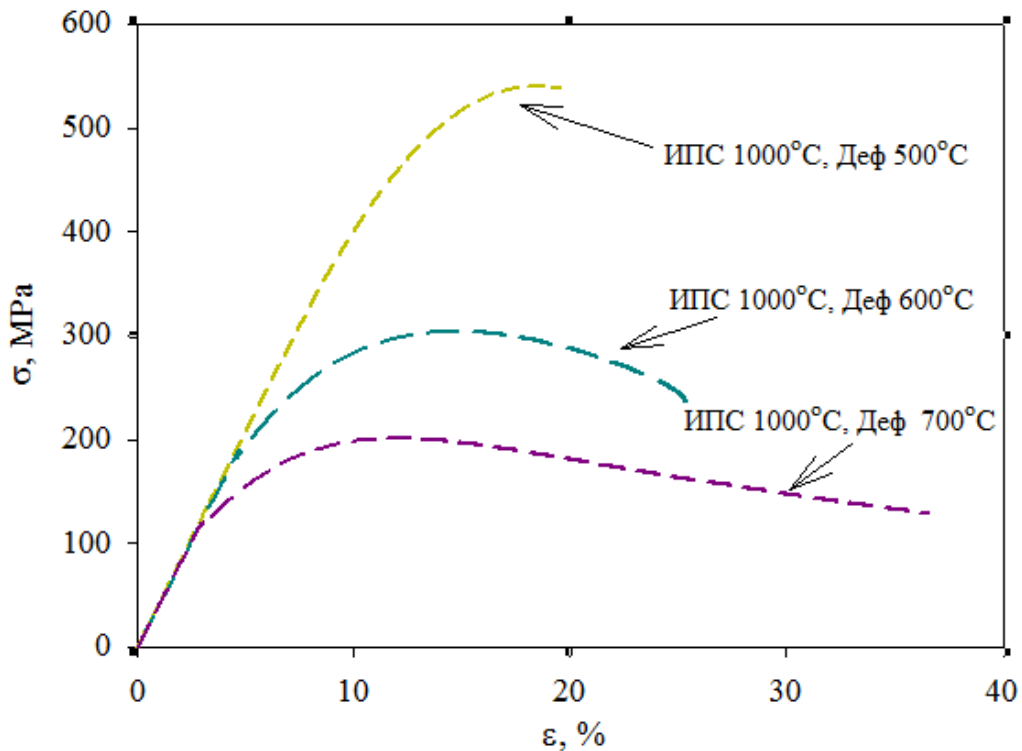


Рис. 26 Кривые напряжение-деформация, полученные при растяжении образцов композита Ti/TiB при температурах: 500, 600 и 700°C.

3.5 Исследование эволюции микроструктуры и механических свойств композита Ti/TiB после осадки при различных температурах.

Температура синтеза оказывает влияние на механическое поведение композита Ti/TiB. В ходе осадки при 500°C образец разрушился не достигнув степени деформации 70% (рис. 27, а). При температуре деформации 700°C образец деформируется с наличием глубоких поверхностных трещин (рис. 27, б). В ходе осадки при температурах 850-1050°C образцы деформируются без трещин (рис. 27, в, г, д, е). Проанализировав визуальное состояние образцов и полученные кривые деформации можно сделать вывод о крайне низкой пластичности композита при работе в температурных условиях ниже 500°C.

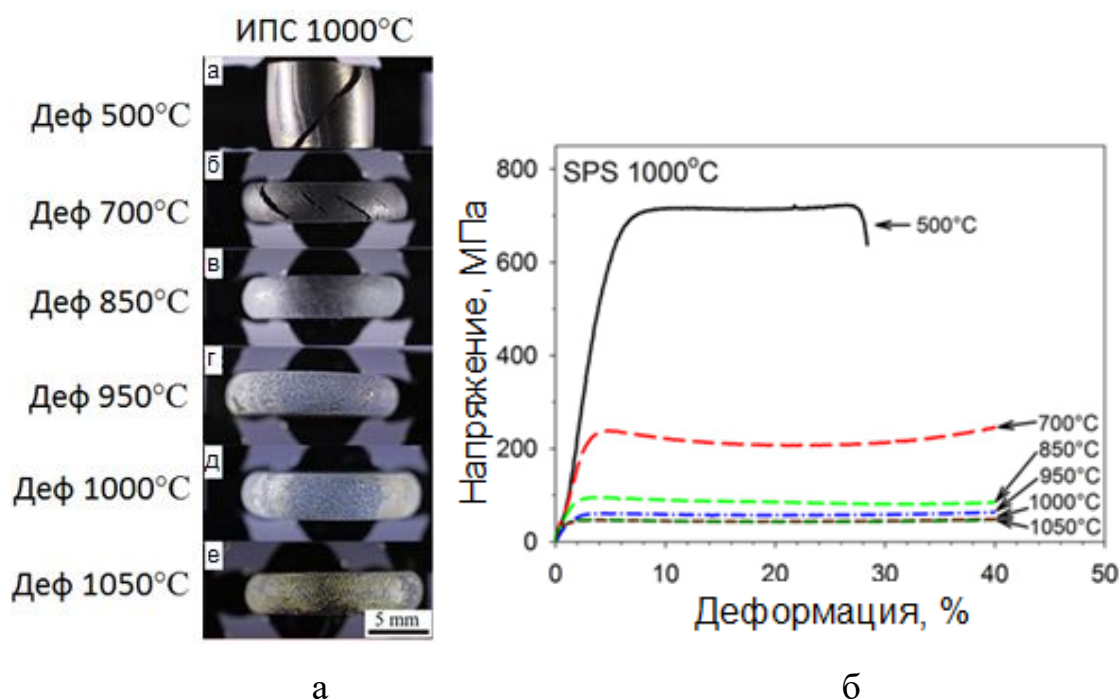


Рис. 27 Внешний вид образцов после осадки (а) и кривые напряжение-деформация (б), полученные в ходе осадки композита Ti/TiV в интервале: 500-1050°C

Микроструктурные изменения, наблюдаемые при исследованиях методом СЭМ, заключаются в развороте волокон TiV в направлении пластического течения металла; интенсивность этого процесса уменьшается с повышением температуры деформации (Рис. 28). При температуре деформации 500°C наблюдаются перераспределение частиц TiV с образованием скоплений, а при повышении температуры осадки до 1050°C частицы TiV оказываются довольно неоднородно распределенными в матрице титана. Также следует отметить снижение доли остаточного диборида титана с увеличением температуры деформации. Детальное исследование с помощью ПЭМ показало более явную зависимость характера структурных изменений от температуры деформации. Титановая матрица композита после осадки при 500°C (Рис. 29, а) обладает типичной ячеистой структурой с высокой плотностью дислокаций. Границы ячеек довольно широкие и размытые. Размер ячеек варьируется в диапазоне от ста до

нескольких сотен нанометров. Межфазные границы Ti/TiB не видны, видимо, вследствие высоких внутренних напряжений, вызванных большой плотностью дислокаций. После осадки при 700°C в деформированной структуре наблюдаются области размером 1,0-1,5 мкм с более низкой плотностью дислокаций, окруженные довольно рыхлыми и широкими границами (Рис. 29, б). После деформации при 850°C присутствуют зерна размером ~1 мкм, границы которых имеют довольно совершенное строение с характерным полосчатым контрастом (Рис. 29, в). Образование новых зерен в основном наблюдается для областей с низкой плотностью волокон TiB. Области с высокой плотностью нитевидных кристаллов TiB препятствуют росту зерен и сохраняют деформированную микроструктуру. После осадки при температуре 1000°C, соответствующей β области, наблюдается выраженная рекристаллизованная структура со средним размером зерен ~2,5 мкм (Рис. 29, г).

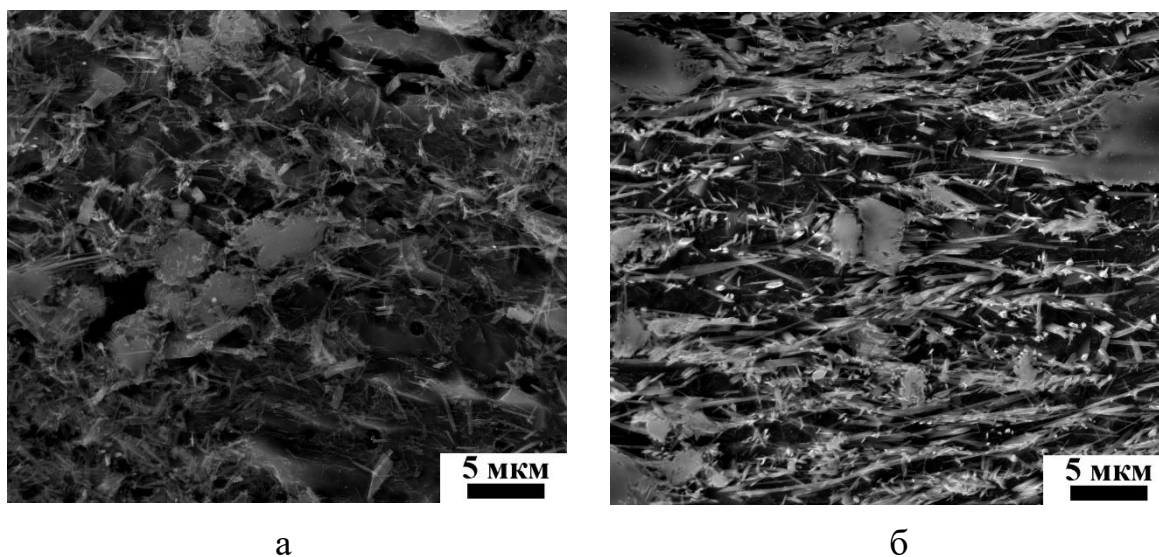


Рис. 28 СЭМ Микроструктура композита Ti/TiB после осадки на 70% при температурах 500 (а) и 1050°C (б)

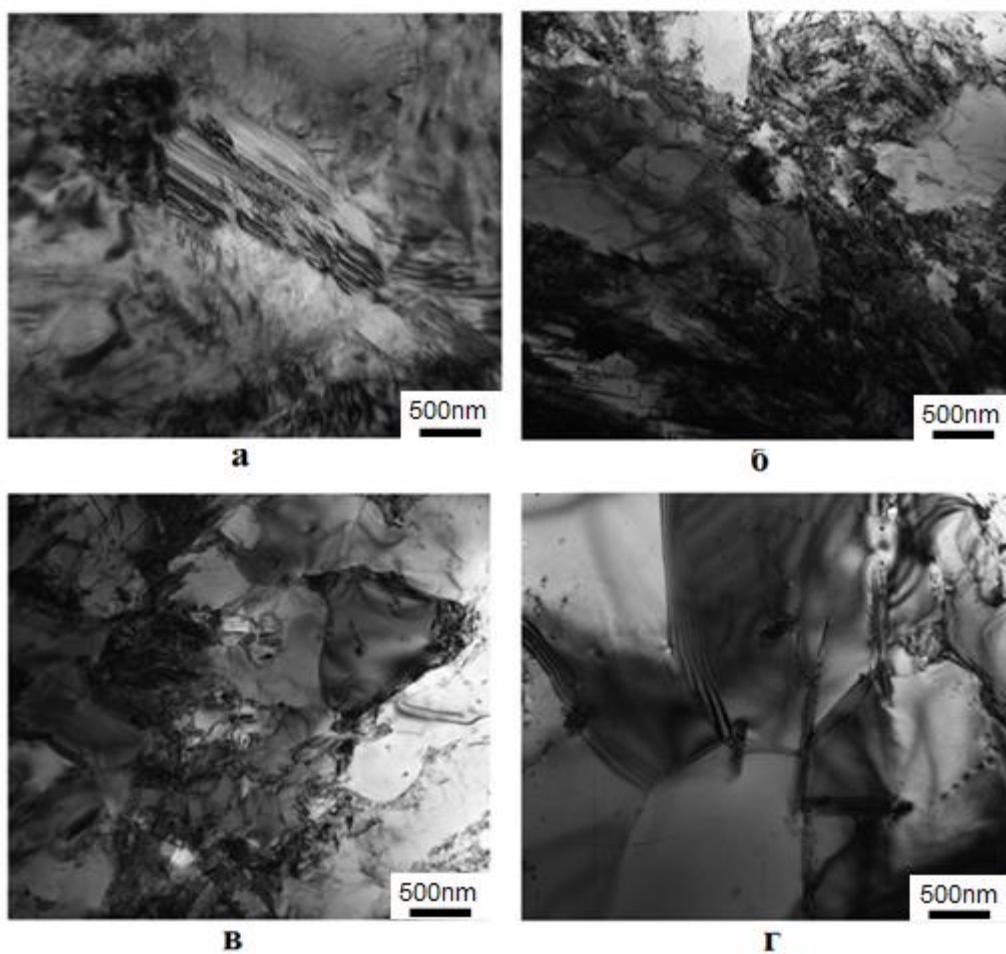


Рис.29 ПЭМ Микроструктура композита после осадки на 70% при температурах 500 (а), 700 (б), 850 (в) и 1050°C (г).

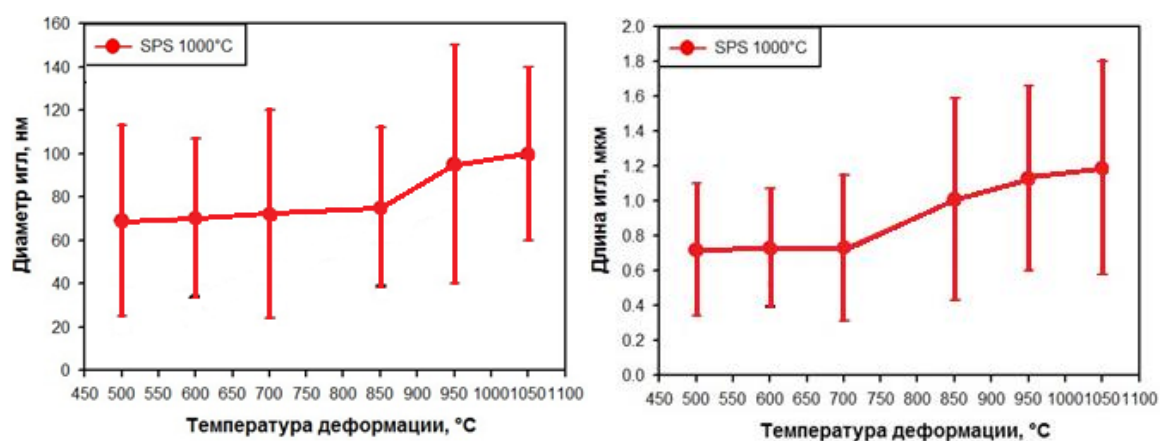


Рис. 30 Структурные изменения в ходе осадки в интервале температур 500-1050°C

3.6 Микроструктура и механические свойства композита Ti/TiB после всесторонней изотермическойковки при повышенных температурах.

Согласно литературным данным [5], некоторое повышение пластичности Ti/TiB композита может быть достигнуто деформационно-термической обработкой. С целью повышения эксплуатационных характеристик композита, образец размером 19x20мм, полученный искровым плазменным спеканием при 1000°C (объемная доля TiB составила 17%) был подвергнут всесторонней изотермической деформации при температуре 850°C до суммарной истинной деформации ~2.5.

После первого прохода ВИК замечено резкое уменьшение длины нитевидных кристаллов TiB в ~3 раза (с 2,9 до 1 мкм) (Рис. 31, Таблица 3.7). Дальнейшая деформация почти не ведет к последующему уменьшению длины волокон TiB при 850°C. При этом диаметр волокон TiB в ходе ВИК остается практически равным исходному размеру (63±15 нм). Тем самым в ходе деформации сохраняется стабильное отношение длины к поперечному размеру равное ~10 (в исходной структуре значение данного параметра составляет ~47). В литературе отмечалось, что соотношение параметров формы вытянутых кристаллов TiB оказывает большее влияние на механические свойства композита, чем собственно продольный и поперечный размеры. При протяжке длина волокон TiB уменьшается в 1,5-2 раза (диаметр также остается неизменным).

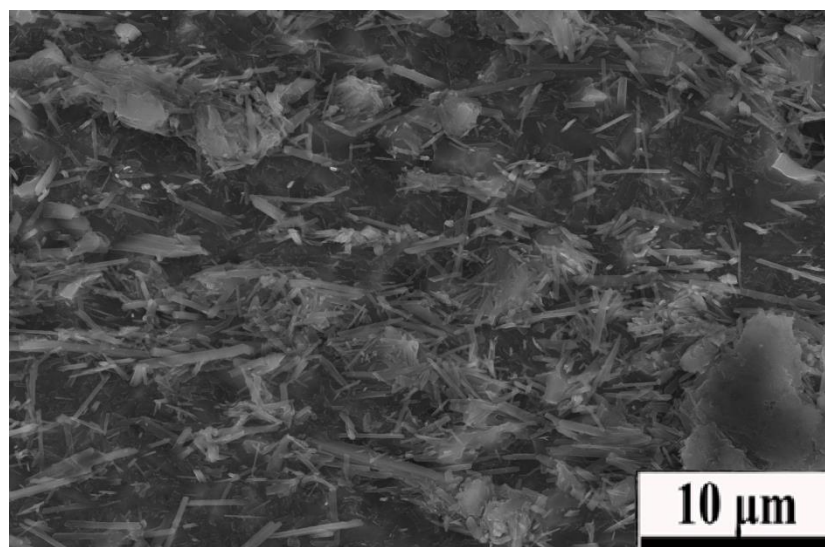


Рис. 31 Микроструктура композита Ti/TiB после всесторонней изотермическойковки при 850 °С до суммарной степени деформации ~2

Таблица 3.7

Изменение размера волокон TiB в процессе всесторонней изотермическойковки.

Параметр микроструктуры	Волокна TiB	
	Исх. состояние	850°С
Длина	2,9	1
Диаметр	63±15 нм	63±15 нм

На (Рис. 32) приведены кривые напряжение-деформация, полученные в ходе растяжения деформированных (ковка) образцов композита Ti/TiB. В результате проведенных испытаний установлено, что такая обработка позволяет существенно (с ~450°С до ~300°С) снизить температуру хрупко-вязкого перехода композита Ti/TiB.

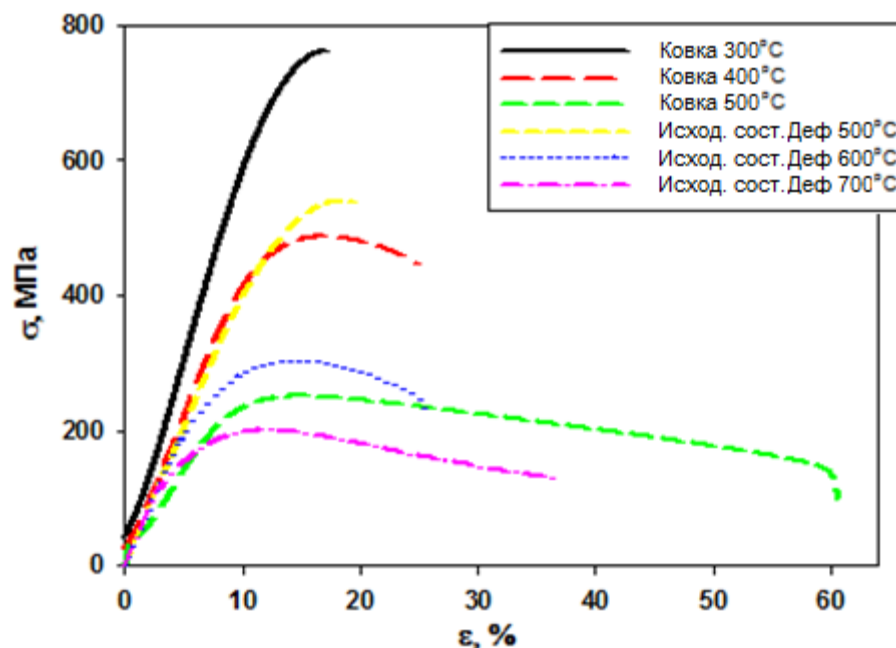


Рис. 32 Кривые напряжение-деформация после растяжения образцов композита Ti/TiV при повышенных температурах

Так же всесторонняя изотермическая деформация в значительной степени повлияла на пластичность композита при комнатной температуре, повысив ее до ~5%, тогда как образец Ti/TiV в исходном состоянии разрушался в упругой области. Однако следует отметить некоторое снижение прочности композита после ВИК. Например, прочностные характеристики (предел прочности) исходного композита при 500°C практически равны прочности при 400°C после ВИК: 540 и 560 МПа, соответственно. Повышению пластических свойств и некоторому снижению прочности, по-видимому, способствует рекристаллизация в титановой матрице, уменьшение длины нитевидных кристаллов TiV и их более равномерное перераспределение в титановой матрице в ходе ВИК.

Выводы

В данной работе проведено исследование технологии получения металломатричного композита Ti-TiB, обладающего повышенными и в то же время сбалансированными механическими свойствами, а так же возможности последующей модернизации структуры и свойств. По итогам проведенного исследования можно сделать следующие выводы :

1. Характерной особенностью композита Ti-TiB , синтезированного методом ИПС являются волокна TiB, неоднородно распределенные в титановой матрице. Проведя опытные исследования различных режимов синтеза, выяснилось, что наибольший вклад в характерные особенности структуры и механических свойств композита вносит значение температуры синтеза. Синтезированный композит при 850°C имеет большие остаточные напряжения вследствие $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода в процессе охлаждения при ИПС. В процессе спекания при 850°C в структуре обнаружилась существенная доля непрореагировавшего с матрицей TiB₂ (10-12%). Синтез при 1000°C позволил снизить долю TiB₂ в структуре до 2%. Пористость в обоих состояниях не превышает 0.5%

2. Наиболее перспективным в дальнейшем исследовании является композит, синтезированный при температуре 1000°C и с долей армирующего компонента TiB₂ - 10%. При подготовке порошков к синтезу, наилучшей технологией смешения стал режим перемешивания посредством вибрационной дисковой мельницы в среде этанола в течение одного часа с предварительным охлаждением размольного стакана жидким азотом. Микроструктура синтезированного композита характеризуется тремя структурными составляющими: титановая матрица, волокна моноборида титана, сформировавшегося в ходе реакции $Ti + TiB_2 = 2TiB$, а также частицы остаточного непрореагировавшего TiB₂, объёмная доля которого не превышает 2%. Доля пор в структуре не превышает 0.5%. Количественная оценка показала, что диаметр волокон составляет 63 ± 15 нм. ПЭМ анализ

также показывает неоднородное распределение нитевидных кристаллов TiB в титановой матрице. Процентное содержание фаз, полученное с помощью количественного рентгеноструктурного анализа составило: 79.2% Ti, 18.7% TiB и 2% TiB₂. Механические испытания композита показали наличие заметной пластичности лишь при температуре 500°C и выше. При более низких температурах, разрушение произошло в упругой области. Показатель твердости составил 690HV.

3. Пластическая деформация методом осадки в интервале температур 500-1050°C приводит к переориентации волокон TiB в направлении деформации и значительному уменьшению их длины. Стабильное соотношение сторон усов TiB достигается при деформации в интервале 500-850 и составляет ~10.

4. Эволюция микроструктуры в ходе деформации можно выделить 3 стадии: 1) формирование ячеистой микроструктуры с высокой плотностью дислокаций при осадке 500°C; 2) протекание динамической рекристаллизации в интервале 700-950°C; 3) формирование полностью рекристаллизованной структуры при температуре деформации выше 1000°C.

5. При проведении механических испытаний композита синтезированного при температуре 1000°C, была определена температура ХВП ~550°C. С целью повышения пластичности, синтезированный композит был подвергнут всесторонней изотермической деформации (ковке) при температуре 850°C до суммарной степени деформации ~2. Исследования образцов композита подвергнувшегося обработке, показали снижение температуры хрупко-вязкого перехода (с ~450°C до ~300°C). Пластичность композита при комнатной температуре повысилась до ~5%.

Список литературы

1. Матусевич А.С. Композитные материалы на металлической матричной основе / А.С. Матусевич. – М.: Издательство “Наука и техника”, 1978. – 216 с.
2. Курганова Ю. А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы : учебное пособие / Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков. — М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. — 141 с.
3. Tjong, S.C. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker reinforced titanium matrix composites / S.C. Tjong, Yiu-Wing Mai // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68. – P. 583-601.
4. Matthieu Bardet. Processing of titanium-based composite materials with nanosized TiC and TiB reinforcements using different powder metallurgy processes: hydrogenation/dehydrogenation sintering, and severe plastic deformation (Equal Channel Angular Pressing: ECAP). Material chemistry. Universit'e de Bordeaux, 2014.
5. R. A. Gaisin, V. M. Imayev, R. M. Imayev, and É. R. Gaisina, Microstructure and mechanical properties of Ti–TiB based short-fiber composite materials manufactured by casting and subjected to deformation processing, *Russian Physics Journal* 58(6) (2015) 848-853
6. Panda, K.B. Synthesis of Ductile Titanium–Titanium Boride (Ti-TiB) Composites with a Beta-Titanium Matrix The Nature of TiB Formation and Composite Properties. *Met. Mater. Trans.* – 2003. – V. 34A. –1371-1385p.
7. <http://www.calphad.com/titanium-boron.html>
8. First-principles calculation of structural and thermodynamic properties of titanium boride / L. Yan-Feng [et al.] // *J. Cent. South Univ. Technol.* – 2011. –V. 18. – P. 1773–1779.

9. Growth Mechanism of In Situ TiB Whiskers in Spark Plasma Sintered TiB-Ti Metal Matrix Composites / H. Feng [et al.] // *Crystal Growth and Design*. – 2006. – V. 6. –N. 7. – P. 1626-1630.
10. Sai Wei , Zhao-HuiZhang , Fu-ChiWanga, Xiang-BoShen, Hong-NianCai, Shu-Kui Lee, LuWang. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium composites synthesized by SPS process. *Materials Science & Engineering A*560(2013) 249–255p.
11. Min Young Koo, Jae Sung Park, Min Kyu Park, Kyung Tae Kim and Soon Hyung Hong. Effect of aspect ratios of in situ formed TiB whiskers on the mechanical properties of TiBw/Ti–6Al–4V composites. *Scripta Materialia* 66 (2012) 487–490p.
12. HUANG Lujun, CUI Xiping, GENG Lin, FU Yu. Effects of rolling deformation on microstructure and mechanical properties of network structured TiBw/Ti composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(2012) 79–83p.
13. M. Ozerov, N. Stepanov, A. Kolesnikov, V. Sokolovsky and S. Zherebtsov, Brittle-to-ductile transition in a Ti-TiB metal-matrix composite, *Materials Letters*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.060>
14. Tjong, S.C. Processing structure property aspects of particulate and whisker reinforced titanium matrix composites / S.C. Tjong, Yiu-Wing Mai // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68. – P. 583-601.
15. H. Feng, Y. Zhou, D. Jia, Q. Meng, J. Rao, Growth mechanism of in situ TiB whiskers in spark plasma sintered TiB/Ti metal matrix composites, *Crystal Growth & Design* 6 (2006) 1626-1630.
16. Sai Wei , Zhao-HuiZhang , Fu-ChiWanga, Xiang-BoShen, Hong-NianCai, Shu-Kui Lee, LuWang. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium

- composites synthesized by SPS process. *Materials Science & Engineering A* 560(2013) 249–255p.
17. Гайсин, Р. А. Влияние горячей деформации на структуру и механические свойства легированных бором титановых сплавов : автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук (24.03.16) / Гайсин Рамиль Айратович; Институт проблем сверхпластичности металлов РАН. – Уфа, 2015. – 23 с
18. T.T. Sasaki, B. Fu, K. Torres, G.B. Thompson, R. Srinivasan, B. Cherukuri, J. Tiley. Nucleation and growth of α -Ti on TiB precipitates in Ti–15Mo–2.6Nb–3Al–0.2Si–0.12B. *Philosophical Magazine* Vol. 91, No. 6, 21 February 2011, 850–864p.
19. A. Genç, R. Banerjee, D. Hill, H.L. Fraser. Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ, Ti–6Al–4V–TiB composites. *Materials Letters* 60 (2006) 859–863p.
20. P. Nandwana, S. Nag, D. Hill, J. Tiley, H.L. Fraser and R. Banerjee. On the correlation between the morphology of α and its crystallographic orientation relationship with TiB and β in boron-containing Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe alloy. *Scripta Materialia* 66 (2012) 598–601