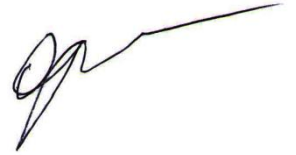


На правах рукописи



Озеров Максим Сергеевич

**СТРУКТУРА И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИТА Т1/Т1В,
ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород –2020

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: доктор технических наук
Жеребцов Сергей Валерьевич

Официальные оппоненты: **Скворцова Светлана Владимировна**, доктор технических наук, профессор кафедры материаловедения и технологии обработки материалов, директор ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» Московского авиационного института (МАИ);

Нохрин Алексей Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физического материаловедения, заведующий лабораторией диагностики материалов Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (ННГУ)

Защита состоится «24» сентября 2020 г. в 16:00 ч на заседании диссертационного совета БелГУ.01.02 на базе ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: г. Белгород, ул. Победы, 85, 15 корп., 3 этаж, каб. 3-8.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85 и на сайте http://dekanat.bsu.edu.ru/f.php//1/disser/case/filedisser/filedisser/1568_Dissertaciya_Ozerov.pdf.

Автореферат разослан «___» июля 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета БелГУ.01.02
к.ф.-м.н.

Тихонова Марина Сергеевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Благодаря широкому комплексу привлекательных свойств, таких как высокая удельная прочность, коррозионная стойкость, биосовместимость, титан и сплавы на его основе широко востребованы в различных отраслях машиностроения и в медицине. Однако применение титана и малолегированных титановых сплавов часто ограничивается их недостаточно высокой абсолютной прочностью, твердостью и износостойкостью.

Упрочнение титана может быть достигнуто за счет создания металл-матричных композиционных материалов с использованием в качестве армирующего компонента таких высокотвердых соединений как TiB, TiC, TiN. По сравнению с остальными упрочнителями, TiB имеет высокую химическую устойчивость при больших температурах синтеза, близкие к титану плотность и коэффициент термического расширения, а также обладает хорошим кристаллографическим сопряжением с титановой матрицей, обеспечивая тем самым минимальные остаточные напряжения. Одним из перспективных методов создания композиционных материалов является искровое плазменное спекание (ИПС). В ходе синтеза композита Ti/TiB протекает химическая реакция $2\text{Ti} + \text{TiB}_2 = \text{Ti} + 2\text{TiB}$, в результате чего в титановой матрице образуется прочная волокнистая фаза TiB. Метод ИПС позволяет проводить синтез при относительно низкой температуре и за короткое время, что, с одной стороны, обеспечивает высокую производительность процесса при достижении практически 100% плотности заготовок, а, с другой, не приводит к существенному росту структурных элементов, позволяя получать наноструктурное состояние в композите.

Доля армирующего компонента, параметры синтеза и дальнейшей деформационно-термической обработки оказывают значительное влияние на структуру и свойства композита. Данная проблема в той или иной степени являлась предметом исследований в последние годы, однако до сих пор остаются определенные неизученные вопросы. В частности, слабо изучено формирование ориентационного соотношения между матрицей и упрочнителем в ходе синтеза в β области и последующей трансформации β фазы в α в результате охлаждения. Из-за более низкой симметрии кристаллической решетки α фазы известное идеальное ориентационное соотношение между α матрицей и волокнами борида титана может не выполняться, что вероятно приведет к более высокой плотности дислокаций в структуре композита, полученного в β области, что, в свою очередь, должно оказать влияние на механические свойства композита.

Другой важный вопрос связан с влиянием упрочняющей фазы TiB на механические свойства композита. Присутствие армирующего компонента способно не только значительно повысить прочность, но и существенно снизить пластичность композита. Известно, что за счет высокотемпературной деформации можно добиться существенного повышения пластичности в композитах на основе титана. Однако в настоящее время в научной литературе представлено недостаточно исследований, позволяющих определить влияние параметров деформационно-термической обработки на эволюцию микроструктуры, а также возможный уровень

механических (прочность, пластичность, твердость) и функциональных (сопротивление износу и коррозии) свойств синтезированного композита Ti/TiB.

Таким образом, исследование структуры и деформационного поведения композита Ti/TiB, синтезированного в разных фазовых областях и разработка на основе полученных данных режима деформационно-термической обработки для повышения пластичности композита является весьма актуальным.

Степень разработанности темы исследования

Интерес к изучению микроструктуры и механических свойств композита Ti/TiB возрастал в течение последних десятилетий. Пионерские работы, показывающие высокий уровень механических свойств композита, были выполнены T. Saito, Z. Fan, P. Goodwin. В начале 2000-х годов внимание исследователей обратил на себя процесс искрового плазменного спекания как перспективный метод синтеза композиционных материалов с металлической матрицей, в том числе и Ti/TiB композитов. H. Feng установил определенные закономерности формирования микроструктуры композитов, экспериментально определив ориентационные соотношения Ti/TiB и направление роста волокон TiB в титановой матрице. M. Коо показал влияние размерных параметров волокон TiB на механические свойства композита. K. Morsi систематизировал проведенные исследования ученых и опубликовал сравнительный обзор различных методов, позволяющих синтезировать композит. При этом на момент определения цели исследования отсутствовали данные по влиянию $\alpha \rightarrow \beta$ перехода в титане на ориентационные соотношения межфазной границы Ti/TiB, которая, в свою очередь, может оказать значительное влияние на механические свойства композита.

Внимание ученых на исследование влияния горячей деформации на эволюцию микроструктуры и механические свойства композита Ti/TiB было обращено только в последнее десятилетие. V. Imayev и R. Gaisin, C. Zhang, L. Huang с соавторами показали возможность повышения пластичности композита посредством деформационно-термической обработки (ДТО). W. G. Hutchison, F.J. Humphreys, Y.L. Liu обнаружили, что в ходе ДТО можно измельчить в случае частиц или разбить на более мелкие фрагменты в случае волокон армирующие компоненты, что может благоприятно сказаться на пластичности композита. Результаты работ C. Zhang и L. Huang показали заметное повышение прочности и пластичности композита после прокатки. Однако подобных исследований встречается не много. В связи с тем, что подавляющее количество исследований в области композитов с металлической матрицей, упрочненных частицами или волокнами армирующих компонентов, было сосредоточено на исходной микроструктуре и механическом поведении, мало внимания уделялось исследованиям механического поведения и эволюции микроструктуры композитов в ходе ДТО. Следовательно, имеется только ограниченная информация, которая могла бы позволить разработать приемлемый режим ДТО композита Ti/TiB.

Таким образом, **целью работы** является установление влияния температуры искрового плазменного спекания и последующей деформационно-термической обработки на механизмы формирования структуры и свойства композита Ti/TiB.

Для реализации вышеизложенной цели решались следующие частные **задачи**:

1. Определить влияние $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода на ориентационные соотношения между титановой матрицей и волокнами TiB и установить зависимость структуры и механических свойств композита Ti/TiB от температуры искрового плазменного спекания в разных фазовых областях;
2. Выявить влияние деформационно-термической обработки на механическое поведение, механизмы формирования структуры и вклады механизмов упрочнения композита Ti/TiB;
3. Определить режимы деформационно-термической обработки, улучшающей комплекс механических свойств композита Ti/TiB.

Научная новизна:

1. Показано, что известное идеальное ориентационное соотношение между α фазой и упрочнителем TiB $(0001)_\alpha // (001)_{\text{TiB}}$ и $[11-20]_\alpha // [010]_{\text{TiB}}$ может не выполняться в случае синтеза выше температуры полиморфного превращения и трансформации β фазы в α фазу. Определены 5 возможных вариантов ориентационного соотношения α -Ti/TiB из которых минимальное отклонение между плоскостями $(-1101)_\alpha$ и $(001)_{\text{TiB}}$ составляет 1.4° , а между направлениями $[10-11]_\alpha$ и $[010]_{\text{TiB}}$ - 4.2°
2. Установлено, что отклонение от идеального ориентационного соотношения между титановой матрицей и упрочнителем TiB после синтеза в β области, приводит к повышению прочности и уменьшению пластичности композита из-за большей плотности дислокаций в структуре, по сравнению с состоянием, синтезированным в α области.
3. По результатам микроструктурных исследований и анализа энергии активации пластической деформации титановой матрицы композита Ti/TiB показана зависимость механизмов формирования структуры от температуры деформации: формирование ячеистой микроструктуры с высокой плотностью дислокаций при 500°C ; развитие непрерывной динамической рекристаллизации при 700°C и протекание динамической рекристаллизации по прерывистому механизму в интервале выше 850°C .
4. Установлено, что всесторонняя изотермическая деформация при 700 и 850°C до накопленной степени деформации $\Sigma\epsilon=5,2$ позволяет существенно повысить пластичность композита без значительного падения прочности.
5. Показано, что наибольший вклад ($\sim 60\%$) в общую прочность композита Ti/TiB, подвергнутого большой (интенсивной) пластической деформации, вносит дисперсионное упрочнение от частиц TiB, тогда как суммарный вклад субструктурного и зернограничного упрочнения примерно в два раза ниже.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Теоретическая значимость работы заключается в получении новых результатов в области исследования условий получения композита Ti/TiB и влияния горячей деформации на его структуру и свойства. В частности, показано влияние $\alpha \rightarrow \beta$ превращения на ориентационные соотношения между матрицей и упрочнителем и механическое поведение композита. Установлено влияние условий ДТО на эволюцию микроструктуры и механические свойства композита Ti/TiB. Проанализирован вклад различных механизмов упрочнения в общую прочность композита, подвергнутого ДТО.

Определена температура искрового плазменного спекания и разработан режим ДТО композита Ti/TiB, обеспечивающие повышение пластичности при сохранении высокой прочности, твердости и коррозионных свойств.

Получен патент на изобретение RU № 2711699 C1, регистрация 21.01.2020 «Способ получения композиционного материала Ti/TiB», Озеров М.С., Соколовский В.С., Климова М.В., Степанов Н.Д., Жеребцов С.В.

Методология и методы диссертационного исследования

Для методик, использованных в работе для получения композита и исследования его структуры и свойств, основой послужили работы ведущих мировых ученых в области изучения металл-матричных композитов и ДТО металлов, а также основы физики твердого тела и физических методов исследования, материаловедения, физики прочности и пластичности.

В диссертационной работе была использована технология искрового плазменного спекания, структурные методы исследования, такие как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ, механические испытания на одноосное растяжение и сжатие, измерение твердости, исследование износостойкости и коррозионных свойств, что позволило решить все задачи и выполнить поставленную цель работы.

На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:

1. Результаты определения возможных неидеальных ориентационных соотношений α -Ti матрицы и упрочнителя TiB, оказывающих влияние на механические свойства композита.
2. Результаты исследования эволюции микроструктуры титановой матрицы и упрочнителя TiB в ходе деформационно-термической обработки композита Ti/TiB.
3. Вклад механизмов упрочнения в результирующую прочность композита.
4. Режим деформационно-термической обработки композита Ti/TiB, позволяющий обеспечить пластичность композита при комнатной температуре.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы обеспечивается глубоким анализом литературных данных о современном состоянии исследований по данной тематике, применением новейших и эффективных методов исследования с использованием комплекса экспериментального оборудования мирового уровня, отвечающего всем требованиям техники, а также комплексным подходом к исследованию и проверкой полученных результатов несколькими методами.

Апробация результатов работы

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях:

- 1) Тринадцатая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 25 ноября 2015, г. Черноголовка;
- 2) XV international conference on intergranular and interphase boundaries in materials, 23-27 мая 2016, г. Москва;
- 3) Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» 2016. 1-4 июня 2016, г. Сочи;

- 4) Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке материалов», 25-28 октября 2016, г. Москва;
- 5) 14 International Symposium on Physics of Materials (ISPMA 14), 10-15 сентября 2017, г. Прага, Чехия;
- 6) 12-ая Международная научно-техническая конференция «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ 17), 3-7 июля 2017, г. Санкт-Петербург;
- 7) European congress and exhibition on advanced materials and processes EUROMAT 2017, 17-22 сентября 2017, г. Салоники, Греция;
- 8) The 14 World Conference on Titanium, 10-14 июля 2019, г. Нант, г. Франция.

Вклад автора

Вклад автора в полученные результаты состоит в выполнении основного блока экспериментальных исследований: получение образцов композита, участие в разработке и выборе методик проведения экспериментов, проведение экспериментов, структурных исследований и механических испытаний, обработка и анализ результатов исследований, а также в обсуждении полученных результатов, подготовке докладов, написании статей и патента.

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 11 публикаций в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, определенных ВАК, один патент и 10 тезисов в сборниках трудов конференций. 5 работ опубликовано в высокорейтинговых журналах первого квартиля.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы; изложена на 139 страницах, включает 82 рисунка и 8 таблиц. Список литературы содержит 142 наименования.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во **введении** сформулирована актуальность диссертационной работы и проанализирована степень разработанности темы исследования, приведены логически вытекающие цели и задачи диссертационного исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость проделанной работы.

В **первой главе** рассматривается актуальность и перспективные области применения металл-матричных композитов в современной промышленности, в частности – Ti/TiB композитов. Проанализированы основные методы получения композитов, в частности процесс искрового плазменного спекания. Также проведен анализ литературных данных по исследованию микроструктуры и механических свойств Ti/TiB композитов. Рассмотрено влияние ДТО на эволюцию структуры и механические свойства композита. По результатам аналитической работы с литературными данными и современным состоянием исследований в данной области сформулированы цель и задачи диссертационной работы.

Во **второй главе** приведено описание материалов, режимов синтеза, методик исследований, механических испытаний и ДТО композита.

Для синтеза композита использовали порошки титана и TiB_2 со средним размером частиц 25 ± 10 мкм и $4 \pm 1,5$ мкм, соответственно. Процесс получения композита состоял из двух этапов: перемешивание смеси порошков Ti и TiB_2 в вибрационной дисковой мельнице и последующий синтез посредством ИПС. Перемешивание порошков осуществляли в дисковой вибрационной мельнице при частоте вращения ротора 700 об/мин в среде этилового спирта. Для предотвращения нагрева смеси в ходе перемешивания размольный стакан охлаждали жидким азотом. Наилучший результат получен при продолжительности перемешивания 1 час; большее время ведет к частичной механоактивации смеси и последующему охрупчиванию структуры синтезированных заготовок, а уменьшение времени снижает однородность смеси. Весовое содержание TiB_2 в исходной смеси составляло 10%, что соответствует 17(об.)% TiB в структуре композита после синтеза. Выбранное количество армирующего компонента обеспечивает упрочняющий эффект, близкий к максимальному, дальнейшее увеличение его количества не дает заметного прироста прочности, но приводит к резкому падению пластичности. Установлено, что ИПС в течение 5 минут не обеспечивает достаточно полного преобразования TiB_2 в TiB . Время выдержки 30 минут и более (1 и 2 часа) приводит к появлению трещин и огрублению структуры композита. В связи с этим было выбрано время выдержки в ходе ИПС 15 мин, что обеспечивает полное прохождение *in situ* реакции $2\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$ и уменьшает количество непрореагировавшего TiB_2 в структуре композита до минимума. Таким образом, искровое плазменное спекание композита Ti/TiB осуществляли на установке Thermal Technology SPS10-3 при температурах 850°C и 1000°C (выше и ниже температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода в композите $\sim 883^\circ\text{C}$) с давлением 40 МПа и временем выдержки 15 мин.

Механические испытания на растяжение проводили на плоских образцах с длиной рабочей части 4 мм и размерами поперечного сечения $1,5 \times 3$ мм.

Для испытаний на сжатие вырезались цилиндрические образцы $\varnothing 7 \times 10$ мм. Осадку образцов осуществляли при температурах 500, 700, 850°C (α -область) и 950, 1000, 1050°C (β -область) со скоростью деформации 10^{-3} с^{-1} на степень $\varepsilon = 70\%$ (соответствует истинной деформации $e = 1,2$). Для расчета параметров энергии активации были проведены испытания на скоростную чувствительность при температурах 800, 850, 950, 1000 и 1050°C со скоростями деформации 1×10^{-2} , 5×10^{-3} , 1×10^{-3} и $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Микротвердость композита измеряли по методу Виккерса, нагрузка составляла 1 кг, время под нагрузкой – 10 с. Для измерения микротвердости отдельных фаз нагрузку снижали до 10 г.

ДТО проводили в изотермических условиях по схеме всесторонней изотермической деформации (ВИД), заключающейся в последовательном сжатии по трем ортогональным направлениям призматического образца размером $16 \times 14 \times 12$ мм³. Значения степени деформации одного сжатия (этапа) составляло $\varepsilon \approx 40\%$ ($e \approx 0,52$). Было проведено 5 и 10 этапов ВИД при двух температурах деформации 700 и 850°C.

Кручение под высоким давлением осуществляли на образцах толщиной 0,7 мм и диаметром 10 мм. Давление в ходе деформации составляло 6 ГПа, скорость 1 об/мин. Деформация проводилась в изотермических условиях при температуре 400°C, количество оборотов составляло 1, 2 и 5.

Исследование коррозионной стойкости проводилось с помощью электрохимического метода с использованием потенциостата IPC-Pro и стандартной трехэлектродной ячейки в растворе Рингера при комнатной температуре.

Для изучения микроструктуры использовали сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) FEI Quanta 600 и Quanta 200 3D. Съемку проводили в двух режимах: дифракции вторичных электронов и дифракции обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 30 kV. Для изучения тонкой структуры был использован просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) JEOL JEM – 2100. Ускоряющее напряжение составляло 200 кВ. Рентгеноструктурный дифрактометр Rigaku Ultima-IV был использован для идентификации кристаллической структуры; съемку проводили с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в диапазоне углов от 5 до 125°. Количественный анализ фазового состава проводили по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения Powder Cell. Плотность дислокаций определяли по методу Уильямсона-Холла.

В третьей главе было выполнено исследование микроструктуры и механических свойств композита Ti/TiB.

На основании расчетов было показано, что ориентация кристаллических решеток α -Ti и TiB при формировании α фазы из β в ходе охлаждения (в случае, когда синтез проводился выше температуры полиморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения (ТПП)) не всегда подчиняется классическому ориентационному соотношению (ОС).

При формировании волокон TiB в случае ИПС выше ТПП, β -фаза титана и TiB сопрягаются известным ориентационным соотношением: $(110)\beta // (001)\text{TiB}$ и $[-111]\beta // [010]\text{TiB}$. При охлаждении из β -матрицы выделяется α -фаза, которая должна быть определенным образом ориентирована по отношению к имеющимся волокнам TiB. Элементарная ячейка β -титана имеет 6 плоскостей семейства (110), что согласно ОС Бюргерса дает 6 вариантов выделения α -фазы из β -фазы. Из 6 возможных вариантов реализации ОС только в одном случае обеспечивается точная реализация ОС между α -Ti/TiB, когда $(110)\beta // (001)\text{TiB} // (0001)\alpha$ и $[-111]\beta // [010]\text{TiB} // [11-20]\alpha$ (Рисунок 1а). Если габитусная плоскость для этих фаз не в точности та же самая (хотя и принадлежит семейству {110}), то точное ОС между α и TiB фазами может не выполняться. Показано, что в таких случаях наиболее близки к параллельности плоскости $(-1101)\alpha$ и $(001)\text{TiB}$, угол между которым составляет 1,4° (Рисунок 1б). Установлено, что может существовать 5 возможных ОС в которых наименьший угол между сопрягающимися плоскостями варьируется от 1,4 до 9,3°, а между направлениями от 0 до 4,2°. Результаты, свидетельствующие о существовании множественных ОС, были показаны экспериментально учеными Д. Ли, Т. Сазаки и П. Хандвана

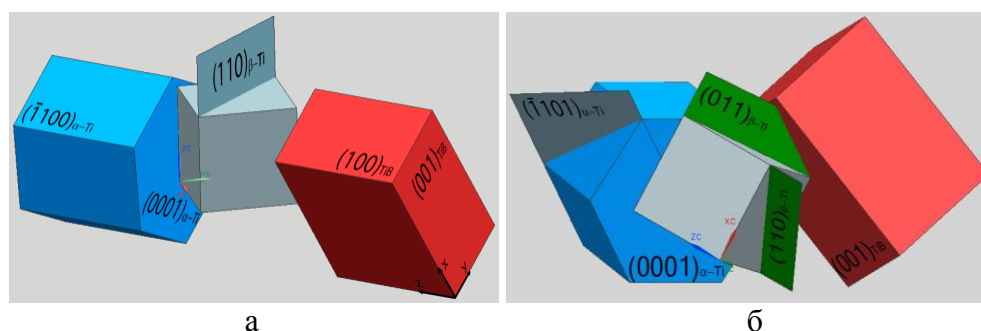


Рисунок 1 – Классическое ОС между α , β и TiB фазами (а); одно из возможных ОС между α и TiB фазами, формирующихся в случае синтеза при температурах выше $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода : угол между плоскостями $(-1101)\alpha$ и $(001)\text{TiB}$ - 1.4° , между направлениями $[10-11]\alpha/[010]\text{TiB}$ - 4.2° (б).

Таким образом, при повышении температуры ИПС до 1000°C ожидается появление новых «неидеальных» ОС, которые могут оказывать значительное влияние на дефектность структуры вследствие образования дислокаций несоответствия и на механические свойства композита.

Результаты рентгеноструктурного анализа (РСА) показали наличие в композите следующих фаз: $\alpha\text{-Ti}$, TiB_2 и TiB. Процентное содержание фаз составило 74% $\alpha\text{-Ti}$, 15,6% TiB и 10,4% TiB_2 после синтеза при 850°C и 79,2% Ti, 18,7% TiB и 2% TiB_2 после синтеза при 1000°C . Установлено, что повышение температуры синтеза с 850 до 1000 градусов привело к снижению доли непрореагировавшего TiB_2 с 10 до 2%. С помощью метода Уильямсона-Холла была обнаружена более высокая плотность дислокаций в структуре композита после синтеза в β области, что может подтверждать неидеальное сопряжение фаз по некоторым межфазным границам Ti/TiB.

Микроструктура композита состоит из волокон TiB, неоднородно распределенных в титановой матрице (Рисунок 2). Средний диаметр волокон TiB после ИПС при 850°C составил 36 ± 15 нм, что примерно в 2 раза меньше соответствующего значения после синтеза при 1000°C : 63 ± 35 нм.

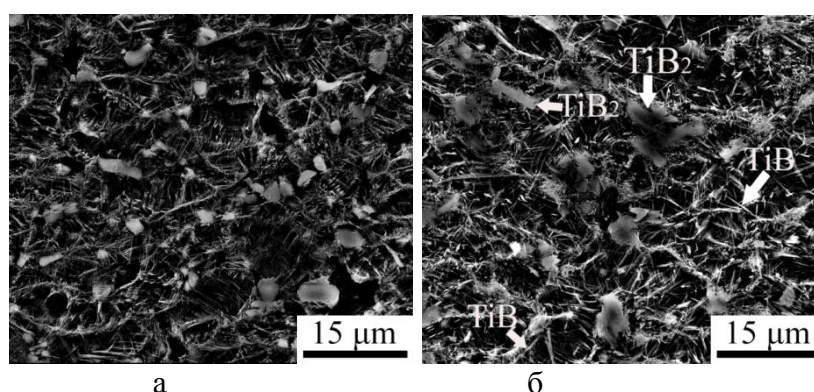


Рисунок 2 – СЭМ изображения микроструктуры композита после ИПС при 850°C (а) и 1000°C (б).

В ходе исследования тонкой структуры композита с помощью ПЭМ выявлен неоднородный характер наблюдаемой микроструктуры (Рисунок 3). В некоторых местах с низкой плотностью дислокаций и небольшими остаточными напряжениями

различимы отдельные волокна TiB. Однако в большей части микроструктуры обнаружена высокая плотность дислокаций, что связано с высокой плотностью волокон TiB. Волокна TiB в поперечном сечении имеют неправильную шестиугольную форму со сторонами, образованными плоскостями (100), (101) и (10-1) (Рисунок 3).

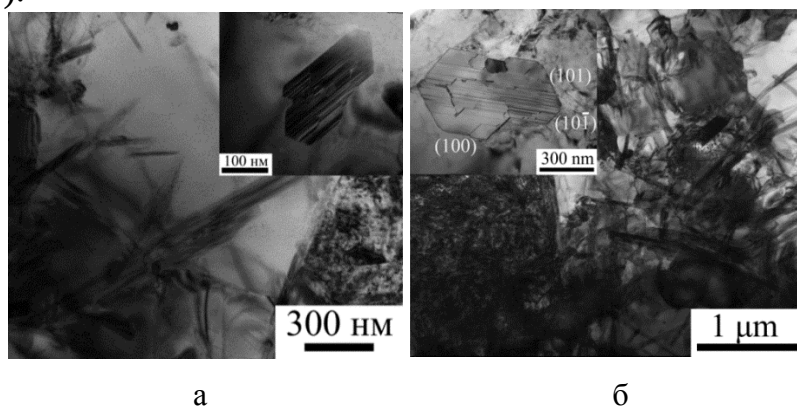


Рисунок 3 – ПЭМ изображения микроструктуры композита после ИПС при 850°C (а) и 1000°C (б).

На рисунке 4 представлены кривые напряжение-деформация, полученные в ходе растяжения образцов композита при температурах 500, 600, 700°C. В ходе испытаний при более низких температурах (20 и 400°C) образцы разрушались в упругой области. При всех температурах растяжения состояние, полученное синтезом при 1000°C (β область), показывает прочность выше по сравнению с состоянием после синтеза при 850°C (α область). В то же время значения относительного удлинения несколько выше у состояния, синтезированного в области существования α фазы.

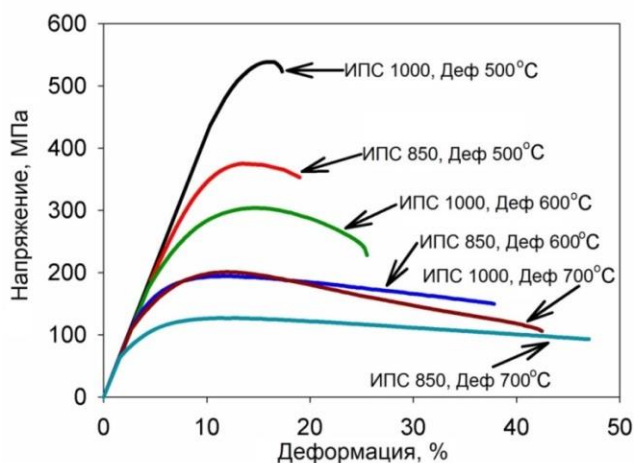


Рисунок 4 – Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе растяжения композита в интервале температур 500-700°C.

Разница в механических свойствах между двумя состояниями, по-видимому, обусловлена наличием неидеальных сопряжений плоскостей и направлений решеток титановой матрицы и упрочнителя TiB. Эти отклонения аккомодируются формированием дислокаций несоответствия в более пластичной титановой матрице, что приводит к повышению плотности дислокаций в структуре после синтеза в β

области и обуславливает более высокие значения прочности и несколько меньшую пластичность.

Обнаружено, что при температуре растяжения 500°C значения работы деформации состояния после синтеза в α области растут гораздо интенсивнее по сравнению с состоянием, синтезированным в β области. Согласно фрактографическим исследованиям, после растяжения при 500°C образец, синтезированный в α области, показывает признаки вязкого разрушения, в то время как образец, синтезированный выше температуры $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода, имеет хрупкий вид излома. Данные результаты предполагают сдвиг температуры хрупко-вязкого перехода с 450°C в случае спекания при температуре ниже фазового перехода до 550°C в состоянии после синтеза в β области.

В четвертой главе рассмотрены механическое поведение и эволюция микроструктуры композита в ходе горячей деформации.

Температура синтеза оказывает существенное влияние на деформируемость композита. После осадки в интервале температур 500-1050°C обнаружено наличие поверхностных трещин в осажденных образцах. В образцах, синтезированных в α области, трещины формируются вплоть до максимальной температуры деформации, в то время как образцы композита, полученного выше температуры фазового перехода, растрескиваются только при температурах 500 и 700°C (Рисунок 5). Данное различие вызвано большим содержанием непрореагировавшего TiB_2 в структуре состояния, синтезированного в α области.

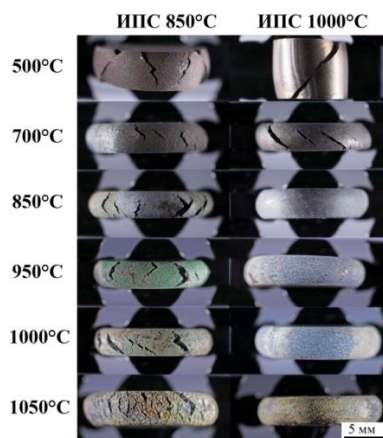


Рисунок 5 – Образцы композита после осадки в интервале температур 500-1050°C.

Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе осадки композита, показывают наличие стадии упрочнения, достижение пика и последующее разупрочнение (Рисунок 6). Такое поведение можно объяснить проходящими в структуре композита процессами динамической рекристаллизации или возврата. При температуре деформации 500°C механическое поведение двух состояний (синтез при 850°C или 1000°C) значительно отличается. Деформационная кривая состояния после синтеза в α области показала непрерывное упрочнение в ходе деформации, в отличие от состояния, синтезированного при 1000°C в β области, деформационная кривая которого быстро выходит на установившуюся стадию, а при степени деформации 30% происходит разрушение образца. Значение предела текучести композита после синтеза в β области в 2 раза выше по сравнению с

состоянием, полученным в α области. При температуре деформации выше 700°C состояние, полученное в β области, также показало более высокие значения прочности.

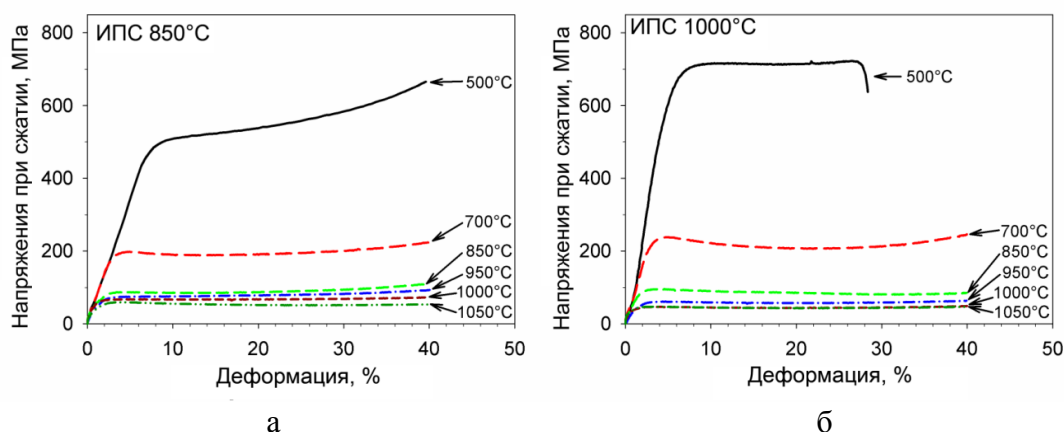


Рисунок 6 – Кривые напряжение-деформация, полученные в ходе осадки композита при температурах 500, 700, 850, 950, 1000, 1050°C, ИПС 850°C (а) и ИПС 1000°C (б).

Наблюдаемые различия в механическом поведении при $T=500$ и 700°C могут быть связаны с более высокой плотностью дислокаций в структуре композита, синтезированного в β области. При более высоких температурах деформации данный эффект нивелируется за счет развития релаксационных процессов в структуре композита.

Обнаружено, что в ходе осадки происходит выстраивание волокон TiB в направлении пластического течения металла; этот процесс становится менее выраженным с повышением температуры деформации (Рисунок 7).

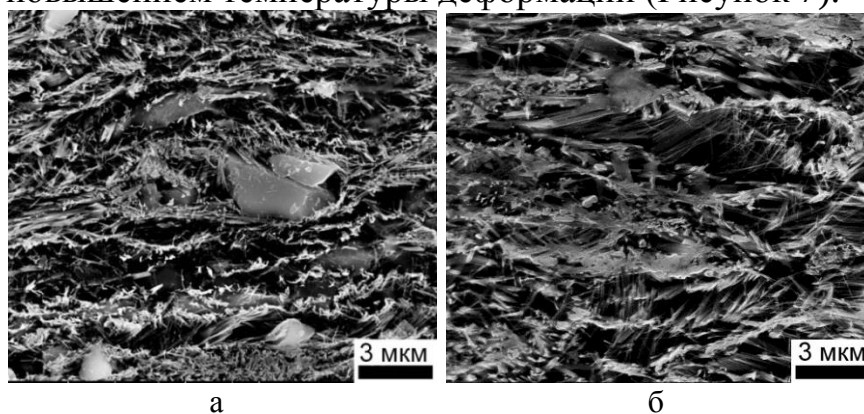


Рисунок 7 – СЭМ изображения микроструктуры образцов композита, синтезированного при 1000°C, после осадки при температурах 850°C (а) и 1000°C (б).

Количественная оценка размеров волокон TiB в структуре деформированных образцов композита показала, что в ходе осадки происходит уменьшение длины волокон примерно в 4 раза. При этом в ходе деформации композита при разных температурах соотношение длины к поперечному размеру оставалось примерно постоянным $l/d \approx 9$ (в исходном состоянии $l/d \approx 47$).

Исследование микроструктуры с помощью ПЭМ показало явную зависимость характера изменений от температуры деформации. Титановая матрица композита после осадки при 500°C (Рисунок 8а) 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. После деформации при 700°C в деформированной структуре наблюдаются области размером 1,0-1,5 мкм с более низкой плотностью дислокаций, окруженные рыхлыми и широкими границами (Рисунок 8б). После деформации при 850°C присутствуют зерна размером ~1 мкм, границы которых имеют достаточно совершенное строение с характерным полосчатым контрастом (Рисунок 8в). Образование новых зерен в основном наблюдается в областях с низкой плотностью волокон TiB. Области с высокой плотностью волокон препятствуют росту зерен и сохраняют деформированную микроструктуру. После осадки при температуре 1000°C наблюдается выраженная рекристаллизованная структура со средним размером зерен ~2 мкм (Рисунок 8г). Следует отметить, что данные структурные изменения композита были схожи для обоих состояний синтеза.

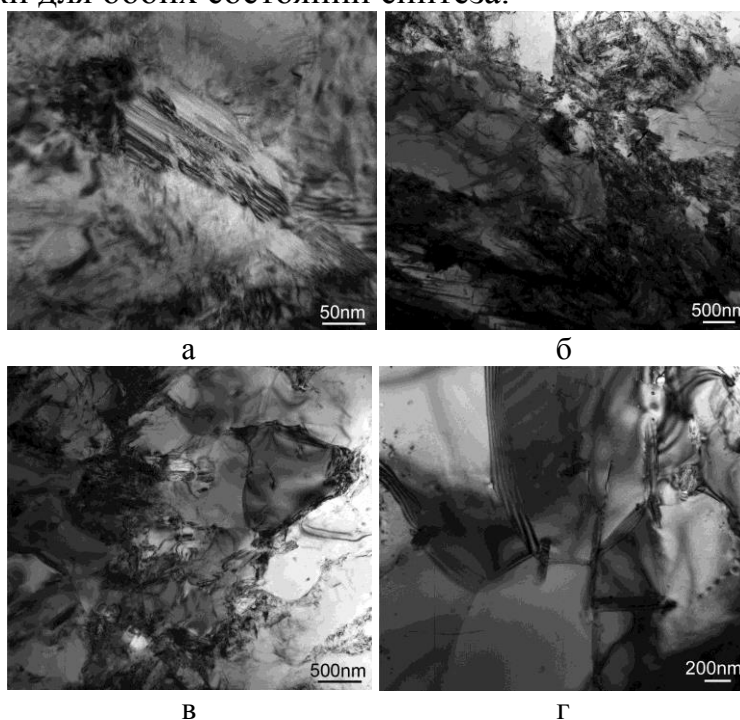


Рисунок 8 – ПЭМ изображения микроструктуры образцов композита, синтезированного при 1000°C, после осадки при температурах 500°C (а), 700°C (б), 850°C (в), 1000°C (г).

Для определения действующих механизмов деформации в зависимости от температурно-скоростных условий рассчитывали энергию активации пластической деформации. Для определения показателя n были построены логарифмические зависимости скорости деформации от напряжения. Полученные значения составили 8 и 7 для двух состояний синтеза, соответственно. Величины n соответствуют литературным данным для титана. Величина энергии активации, найденная для температурной области α фазы, согласуется с литературными данными энергии активации объемной диффузии в α титане (150 кДж/моль). В случае деформации в β области найденная энергия активации ($Q=239 - 250$ кДж/моль) существенно выше, чем энергия активации самодиффузии в β титане (131 - 153 кДж/моль), но при этом сопоставима с литературными данными для композита Ti/TiB при деформации в β области (209 кДж/моль).

Таким образом, исследование микроструктуры композита и анализ энергии активации показали следующую зависимость механизмов эволюции микроструктуры от температуры деформации (Рисунок 9): i) 500°C: формирование ячеистой микроструктуры с высокой плотностью дислокаций со значением энергии активации 309 кДж/моль. Данное значение энергии активации согласуются с литературными данными, когда высокие значения Q в интервале температур 500-700°C связаны с деформацией титана, контролируемой термически активированными процессами преодоления дислокациями препятствий, образованными атомами внедрения; ii) 700°C: формирование новых зерен за счет появления субзеренных границ в результате роста плотности дислокаций, значение $Q \sim 300$ кДж/моль, развитие непрерывной динамической рекристаллизации; iii) 800-950°C: снижение значения энергии активации до 158 кДж/моль и развитие прерывистой динамической рекристаллизации. Рост значения энергии активации до 239 кДж/моль связан с $\alpha \rightarrow \beta$ фазовым переходом титана.

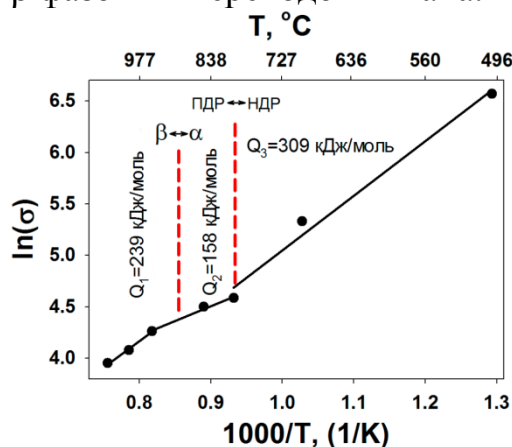


Рисунок 9 – Корреляция изменения значений энергий активации и механизмов деформации композита.

Для более полного понимания влияния пластической деформации на структуру и механические свойства композита, была исследована эволюция его микроструктуры и изменение значений микротвердости после кручения под высоким давлением (КВД). В ходе деформации происходило уменьшение длины волокон TiB с 3 до 0,4-0,5 мкм, в результате чего соотношение l/d изменилось с ~ 47 в исходном состоянии до ~ 5 после пяти поворотов КВД. Средний размер зерна титановой матрицы составил 90 ± 25 нм после одного оборота и уменьшился до 55 ± 15 и 35 ± 10 нм после двух и пяти поворотов, соответственно. Анализ вкладов механизмов упрочнения в общую твердость композита после КВД показал, что прочностные свойства композита главным образом определяются морфологией и распределением упрочнителя TiB (вклад в прочность дисперсионного упрочнения по механизму Орована $\sim 64\%$) и в меньшей степени свойствами матрицы (вклад субструктурного упрочнения $\sim 20\%$ и зернограничного упрочнения по механизму Холла-Петча $\sim 14\%$).

Вследствие лучшей деформируемости, для последующих исследований было выбрано состояние композита после синтеза выше температуры фазового перехода. Для определения температурно-скоростных параметров ДТО была построена карта

деформации, которая позволила определить области, где деформационная способность композита максимальна, а также области с неустойчивым пластическим течением или с образованием трещин. Основываясь на анализе карты деформации и выявленным ранее характеристикам деформируемости композита, наиболее приемлемым температурным-скоростным интервалом ДТО является интервал температур 700-900°C и скоростей деформации 10^{-3} - 10^{-4} с⁻¹. При более низких температурах деформации образуются трещины, а более высокие температуры, особенно в β области, могут приводить к образованию более крупнозернистой рекристаллизованной структуры с худшими свойствами.

В пятой главе было проведено исследование влияния всесторонней изотермической деформации (ВИД) на микроструктуру и механические свойства композита. Механическое поведение композита в ходе первого этапа ВИД при температурах 700 и 850°C характеризуется упрочнением, пиком напряжения течения и последующим разупрочнением (Рисунок 11). Дальнейшая деформация при 700°C сопровождается упрочнением материала на каждом из этапов, однако поскольку при изменении оси нагружения происходит снижение напряжения течения по сравнению с концом предыдущего этапа, общая деформационная кривая σ - $\Sigma\epsilon$ демонстрирует тенденцию к выходу на установившуюся стадию течения. В ходе деформации при 850°C в целом наблюдается похожее поведение, однако деформационные кривые при степенях $\Sigma\epsilon > 3$ выходят на установившуюся стадию на каждом из этапов деформации, а общая деформационная кривая σ - $\Sigma\epsilon$ имеет тенденцию к снижению напряжения течения с увеличением деформации.

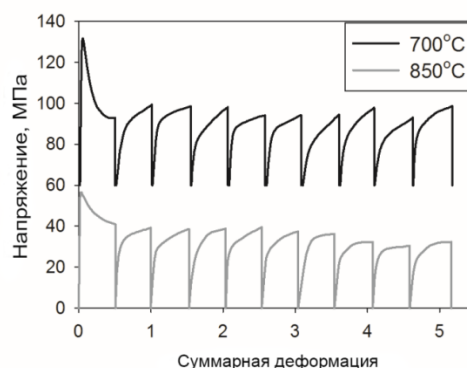


Рисунок 10 – Кривые напряжение-суммарная истинная деформация, полученные в ходе ВИД композита при 700°C и 850°C.

После первого этапа ВИД наблюдается резкое уменьшение длины волокон TiB в ~ 4 раза (с 2,9 до 0,7 мкм) при 850°C и ~ 5 раз (с 2,9 до 0,55 мкм) при 700°C. Дальнейшая деформация практически не приводит к уменьшению длины волокон при 850°C или уменьшает ее довольно слабо при 700°C. При этом диаметр волокон TiB остается постоянным 63 ± 15 нм в ходе деформации при обеих температурах. Тем самым в ходе ВИД сохраняется стабильное отношение длины к поперечному размеру $l/d \approx 9$.

Влияние температуры и степени деформации на эволюцию микроструктуры титановой матрицы композита было выявлено с помощью ПЭМ. ВИД при 700°C до $\Sigma\epsilon = 2,6$ (5 этапов) привела к образованию рекристаллизованных (суб)зерен размером 0,5-1 мкм с гораздо меньшей плотностью дислокаций по сравнению с соседними

участками (Рисунок 11). Границы рекристаллизованных (суб)зерен извилистые и размытые. Объемная доля рекристаллизованных (суб)зерен увеличивается с повышением суммарной степени деформации до $\Sigma\epsilon=5,2$ (10 этапов) в ходе ВИД при 700°C .

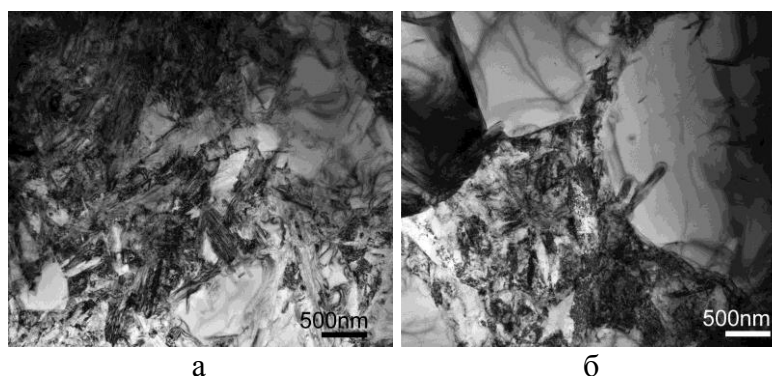


Рисунок 11 – Микроструктура композита после 5 (а) и 10 (б) этапов ВИД при 700°C .

При температуре деформации 850°C также наблюдается образование частично рекристаллизованной микроструктуры. Размер видимых рекристаллизованных зерен составляет 1-1,5 мкм (Рисунок 12). При обеих температурах ВИД развитие рекристаллизации было более очевидным в тех участках титановой матрицы, в которых плотность волокон TiB была относительно низкой. Более высокая плотность волокон препятствовала движению границ зерен, тем самым сохраняя деформированную (нерекристаллизованную) микроструктуру. Однако даже в участках с высокой плотностью волокон TiB доля рекристаллизованных зерен на заключительных стадиях ВИД возрастает.

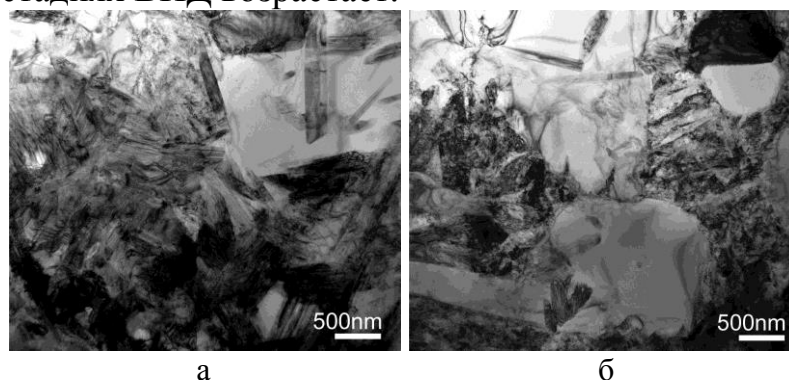


Рисунок 12 – Микроструктура композита после 5 (а) и 10 (б) этапов ВИД при 850°C .

Установлено, что состояние композита, подвергнутое ВИД при 700°C до суммарной степени деформации $\Sigma\epsilon=5,2$, показало $\sim 5\%$ пластичности после сжатия при комнатной температуре, тогда как в исходном состоянии композит разрушился в упругой области (Рисунок 13). Прочность на сжатие при комнатной температуре исходного образца и образца после ВИД довольно близка и составляет 2210 и 1960 МПа, соответственно. Расчет результирующей прочности с помощью суммирования вкладов субструктурного и зернограницного (Холла-Петча) упрочнений, упрочнения за счет передачи нагрузки от матрицы к частице TiB по межфазной границе, а также дисперсионного упрочнения частицами TiB по механизму Орована дал значение, близкое к экспериментальному - 2200 МПа. Наиболее ощутимый вклад вносит упрочнение частицами TiB по механизму Орована – 1430 МПа ($\sim 65\%$).

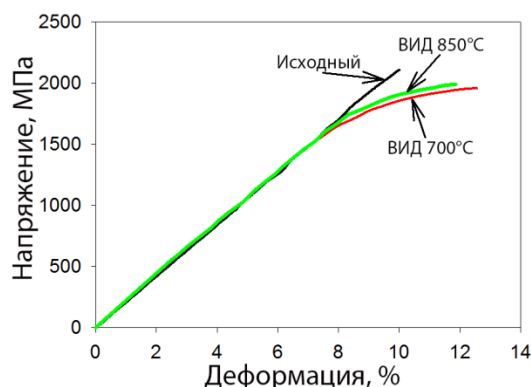


Рисунок 13 – Кривые напряжение деформации в ходе осадки композита при комнатной температуре.

Увеличение пластичности в результате ВИД проявляется и в смещении температуры хрупко-вязкого перехода композита с $\sim 500^{\circ}\text{C}$ в исходном состоянии до $\sim 300^{\circ}\text{C}$ после ВИД, что видно по результатам испытаний на растяжение (Рисунок 14). Так, относительное удлинение композита в исходном и после ВИД состояниях составляет 9% при 500°C и 4% при 300°C , соответственно.

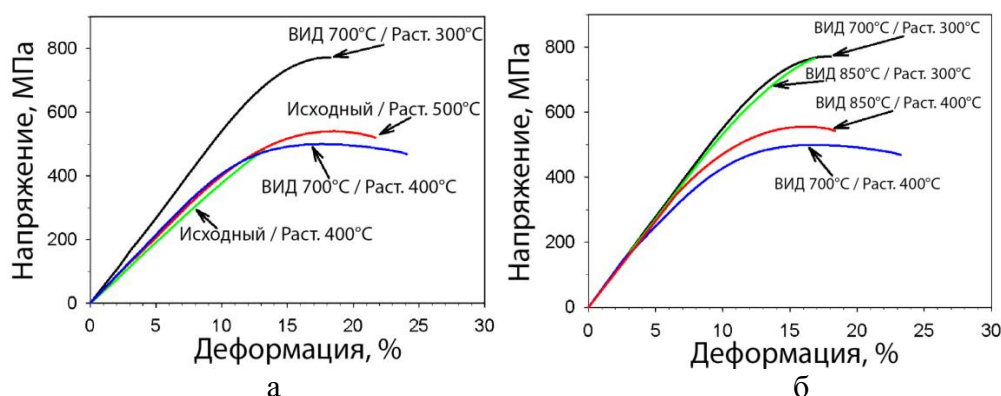


Рисунок 14 – Кривые напряжение-деформация после испытаний на растяжение композита в исходном состоянии (а) и после ВИД (а, б) при повышенных температурах.

Повышению пластических свойств композита при некотором снижении прочности способствуют динамическая рекристаллизация в титановой матрице, значительное уменьшение длины волокон TiB и их более равномерное распределение в матрице титана в ходе ВИД. Значительное влияние на изменение механических свойств композита после ВИД, очевидно, имеет снижение соотношения между продольным и поперечным размером волокон TiB до $l/d \approx 9$; согласно литературным данным при значении соотношения менее 15 основной вклад в упрочнение со стороны частиц оказывает более сильное Орованаовское упрочнение, тогда как при $l/d > 15$ основной эффект имеет передача сдвиговой нагрузки от матрицы к частице по границе раздела фаз.

Хотя значительной разницы в механических свойствах после ВИД при 700 и 850°C не обнаружено, после деформации при 700°C композит показывает несколько большую пластичность (на $\sim 5\%$) и меньшую прочность (на ~ 60 МПа) по сравнению с ВИД при 850°C . Согласно данным РСА, это может быть обусловлено большей

плотностью дислокаций после ВИД при 850°C ($\sim 1,2 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$), чем после ВИД при 700°C ($0,7 \times 10^{16} \text{ м}^{-2}$).

Твердость композита после ВИД также несколько снижается (на $\sim 5\%$). В то же время, по сравнению с технически чистым титаном, твердость обоих состояний композита выше в 2 раза. После испытаний на износ композита в сравнении с литым и спеченным BT1-0 установлено, что унос массы при эрозионном износе образца технически чистого титана составлял $6 \times 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{г}$, тогда как показатели износа композита оказались практически нулевыми – $0,2-0,25 \times 10^{-3} \text{ мм}^3/\text{г}$. По сравнению с технически чистым титаном BT1-0, значения стационарного потенциала композита в обоих состояниях больше, что указывает на повышение коррозионной стойкости в исследуемых условиях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что стандартное ориентационное соотношение $(0001)\alpha // (001)\text{TiB}$ и $[11-20]\alpha // [010]\text{TiB}$, формирующееся в ходе трансформации β фазы в α фазу при синтезе композита выше температуры полиморфного превращения, может не выполняться. Определено ОС с минимально возможным отклонением: углом между плоскостями $(-1101)\alpha$ и $(001)\text{TiB}$ – 1.4° и между направлениями $[10-11]\alpha // [010]\text{TiB}$ – 4.2° .
2. В структуре композита после синтеза выше температуры фазового перехода обнаружена более высокая плотность дислокаций и меньшее содержание остаточного TiB_2 по сравнению с состоянием после синтеза в α области.
3. Композит после синтеза в β области показал более высокие значения прочности и меньшую пластичность по сравнению с состоянием после синтеза в α области, что отражается и в температуре хрупко-вязкого перехода композита: 450°C и 550°C для состояний после синтеза в α и β области, соответственно.
4. Композит после синтеза в β области показал более высокие значения прочности при температурах осадки 500 и 700°C и лучшую деформируемость при температурах выше 700°C, по сравнению с состоянием, полученным в α области. Эволюция микроструктуры титановой матрицы композита в ходе деформации в интервале температур 500-1050°C связана с: 1) формированием ячеистой микроструктуры с высокой плотностью дислокаций при 500°C; 2) непрерывной динамической рекристаллизацией при 700°C; 3) прерывистой динамической рекристаллизацией при температурах деформации выше 850°C.
5. Всесторонняя изотермическая деформация привела к значительному снижению температуры хрупко-вязкого перехода композита с $\sim 500^\circ\text{C}$ до $\sim 300^\circ\text{C}$ и повышению пластичности при комнатной температуре до $\sim 5\%$ без существенного падения прочности.
6. Анализ вклада механизмов упрочнения в результирующую прочность композита после всесторонней изотермической деформации и твердость после кручения под высоким давлением показал, что наибольший вклад вносит дисперсионное упрочнение частицами TiB , тогда как суммарный вклад деформационного и структурного упрочнения примерно в два раза ниже.
7. Разработан режим деформационно-термической обработки, позволяющий

повысить пластичность композита при сохранении высокой прочности: всесторонняя изотермическая деформация при температуре 700°C и скорости деформации 10^{-3} с^{-1} до суммарной степени деформации $\Sigma\epsilon=5,2$.

Основные публикации по теме диссертационной работы

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК:

1. Озеров М.С. Влияние пластической деформации на структуру и свойства композита Ti/TiB, полученного искровым плазменным спеканием / Озеров М.С., Газизова М.Ю., Климова М.В., Степанов Н.Д., Жеребцов С.В. // *Металлы*. 2018. № 4. С. 42-49 – 0,5 п.л. (личный вклад автора – 0,4 п.л.).
2. Озеров М.С. Влияние пластической деформации на структуру и свойства композита Ti/TiB, полученного искровым плазменным спеканием / Озеров М.С., Климова М.В., Степанов Н.Д., Жеребцов С.В. // *Физика и механика материалов*. 2018. № 38. С. 54-63 – 0,625 п.л. (личный вклад автора – 0,55 п.л.).
3. Ozerov, M. Deformation behavior and microstructure evolution of a Ti/TiB metal-matrix composite during high-temperature compression tests / M. Ozerov, M. Klimova [Ozerov M. et al.] // *Materials and Design*. 2016. Vol. 112. P. 17–26 (Scopus, Web of Science) – 0,625 п.л. (личный вклад автора – 0,25 п.л.).
4. Ozerov, M. Kinetics of Microstructure Refinement in Titanium Alloys during Deformation / S. Zharebtsov, M. Ozerov [Ozerov M. et al.] // *Materials Science Forum*. 2017. Vol. 879. P. 2280-2285 (Scopus, Web of Science) – 0,375 п.л. (личный вклад автора – 0,05 п.л.).
5. Ozerov, M. Orientation relationship in a Ti/TiB metal-matrix composite / Ozerov, M. Klimova [Ozerov M. et al.] // *Materials Letters*. Vol. 186. P. 168–170 (Scopus, Web of Science) – 0,1875 п.л. (личный вклад автора – 0,08 п.л.).
6. Ozerov, M. Brittle-to-ductile transition in a Ti-TiB metal-matrix composite / M. Ozerov, N. Stepanov [Ozerov M. et al.] // *Materials Letters*. 2017. Vol. 187. P. 28-31 (Scopus, Web of Science) – 0,25 п.л. (личный вклад автора – 0,15 п.л.).
7. Ozerov, M. Effect of High-Pressure Torsion on Structure and Microhardness of Ti/TiB Metal–Matrix Composite / S. Zharebtsov, M. Ozerov [Ozerov M. et al.] // *Metals*. 2017. Vol. 7. P. 507 (Scopus, Web of Science) – 0,75 п.л. (личный вклад автора – 0,35 п.л.).
8. Ozerov, M. Wear resistance of Ti/TiB composites produced by spark plasma sintering / M. Ozerov [Ozerov M. et al.] // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1909. P. 020164-1- 020164-5 (Scopus) – 0,3125 п.л. (личный вклад автора – 0,2 п.л.).
9. Ozerov, M. Structure and properties of Ti/TiB metal–matrix composite after isothermal multiaxial forging / S. Zharebtsov, M. Ozerov [Ozerov M. et al.] // *Acta Physica Polonica A*. 2018. Vol. 134, no 3. P. 695-698 (Scopus, Web of Science) – 0,3125 п.л. (личный вклад автора – 0,15 п.л.).
10. Ozerov, M. Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti/TiB metal-matrix composite during isothermal multiaxial forging / M. Ozerov [Ozerov M. et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 770. P. 840-848 (Scopus, Web of Science) – 0,5625 п.л. (личный вклад автора – 0,3 п.л.).
11. Ozerov, M. Evolution of microstructure and mechanical properties of Ti-based metal-matrix composites during high-pressure torsion / M. Ozerov [Ozerov M. et al.] // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. Vol. 672. P. 1-4 (Scopus, Web of Science) – 0,3125 п.л. (личный вклад автора – 0,15 п.л.).