

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ІМ. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

БАРАНОВСЬКА ОКСАНА ВАЛЕРІЇВНА

УДК 621.762.5;621.762.8;667.6:678.03

ДИСЕРТАЦІЯ
ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
СПЕЧЕНИХ МЕТАЛОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ ТА
ЕПОКСИПОЛІМЕРІВ З ДИСПЕРСНИМ НАПОВНЮВАЧЕМ НА
ОСНОВІ СИСТЕМИ Ti-Fe-Si-Mn-C(B)

Спеціальність 05.02.01 – «Матеріалознавство»

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О. В. Барановська
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Баглюк Геннадій Анатолійович**, член-кореспондент
НАН України, доктор технічних наук, професор

Київ – 2025

АННОТАЦІЯ

Барановська О.В. Особливості структуроутворення та властивості спечених металоматричних композитів та епоксиполімерів з дисперсним наповнювачем на основі системи Ti-Fe-Si-Mn-C(B). - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – «Матеріалознавство» (13 Механічна інженерія) - Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2025.

Робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної задачі розробки нових титаноматричних та металополімерних композитів різних компонентних груп функціонального призначення на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також впливу технологічних режимів виготовлення на основні фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалів.

В роботі на основі суміші системи $\text{TiH}_2\text{-Mn-Si-Fe-C(B)}$, отримані карбідо- та боридовміщуючі лігатури, а також встановлено вплив компонентного складу вихідної шихти на особливості структури та фазового складу термічно синтезованої лігатури. Вивчено вплив механоактивації на структурно-фазові властивості порошкових шихт на основі системи $\text{TiH}_2\text{-ФСМ-В}_4\text{С}$. Встановлено ефективність застосування високоенергетичного розмелу вихідної порошкової суміші в планетарному млині, а також необхідний час розмелу для отримання оптимальних структурно-фазових властивостей. Використання механоактивації суміші призводить до зменшення вмісту карбіду титану і появи боридної фази TiB , яка стає основною фазою. Встановлено, що механоактивація вихідної шихти суттєво інтенсифікує усадку до 25-30 %.

Показано особливості структуро- та фазоутворення композиту на основі титану, армованого багатокомпонентними зміцнюючими частинками TiC , Ti_5Si_3 ,

ТiВ. Показано вплив температурних режимів спікання та кількості зміцнюючих частинок на формування структури та фазового складу титаноматричного композиту. Вміст армувальних частинок в кількості 20 та 30 % (мас.) призводить до покращення рівня механічних властивостей.

В роботі також розглянуто вплив дисперсних порошкових наповнювачів на основні фізико-механічні властивості полімерного композиту на основі епоксидного діанового олігомеру ЕД-20. Показано, що наповнювачі в кількості 5 – 10 % (мас.) значно підвищують ударну в'язкість, зменшують залишкові напруження, покращують адгезійну міцність матеріалу. Запропоновано модель, що пояснює встановлені залежності механічних характеристик композиту від вмісту наповнювача, яка ґрунтується на гіпотезі щодо незалежного впливу на властивості композиту механічного та структурного факторів.

Ключові слова: лігатура, термічний синтез, гідрид титану, карбід титану, борид титану, інтерметалід, титаноматричний композиційний матеріал, стиснення, епоксиполімерний композит, адгезія, міцність, коефіцієнт тертя.

ANNOTATION

Baranovska O.V. Baranovska O.V. Features of structure formation and properties of sintered metal matrix composites and epoxy polymers with dispersed filler based on the Ti-Fe-Si-Mn-C(B) system. – The qualification scientific work presented as a manuscript.

The thesis for candidate degree of technical science on specialty 05.02.01 – «Materials Science». – Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences, NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

The work is devoted to solving the actual scientific and technical problem of developing new titanium matrix and metal-polymer composites of various functional component groups. This is based on the results of research into phase and structure formation processes, as well as the influence of manufacturing technological modes on the fundamental physical, mechanical, and operational properties of the materials.

Carbide- and boride-containing master alloys were obtained based on the TiH_2 -Mn-Si-Fe-C(B) system. The influence of the component composition of the initial charge on the structure and phase composition of thermally synthesized master alloys was established. The impact of mechanical activation on the structural and phase properties of powder charges based on the TiH_2 -FeSiMn- B_4C system was studied. The effectiveness of high-energy milling of the initial powder mixture in a planetary ball mill was confirmed, along with the required milling time to achieve optimal structural and phase properties. Mechanical activation of the mixture resulted in reduced titanium carbide content and the emergence of the titanium boride phase (TiB), which became the primary phase. It was determined that mechanical activation of the initial charge significantly intensifies shrinkage, reaching 25–30%.

The structural and phase formation features of titanium-based composites reinforced with multicomponent strengthening particles (TiC, Ti_5Si_3 , TiB) were demonstrated. The influence of sintering temperature regimes and the volume fraction of strengthening particles on the structure and phase composition of titanium matrix

composites was investigated. An increase in the reinforcing particle content to 20–30% (wt.) led to an improvement in mechanical properties.

The study also examined the effects of dispersed powder fillers on the primary physical and mechanical properties of a polymer composite based on the ED-20 epoxy resin. The addition of 5–10 % (wt.) fillers significantly increased impact toughness, reduced residual stresses, and enhanced adhesion strength. A model explaining the observed dependencies of composite mechanical properties on filler content was proposed, which is based on the hypothesis of the independent influence of mechanical and structural factors on the composite properties.

Keywords: master alloy, thermal synthesis, titanium hydride, titanium carbide, titanium boride, intermetallic, titanium matrix composite material, compression strength, epoxy polymer composite, adhesion, strength, friction coefficient.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних:

1. Bagliuk G.A., **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Mamonova A.A. The Influence of Synthesis Temperature on the Phase Composition and Structure of Ternary Compounds Produced from TiH_2 -Si-C Powder Mixtures // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2019. - Vol. 58, № 1-2, P.1–6. <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00040-9>. *Особистий внесок здобувача:*

виконано підготовку порошкових сумішей та оптимізацію параметрів синтезу з урахуванням вибраних температурних режимів. Проведено експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури отриманих зразків.

2. **Baranovska O.V.**, Bykov O.I., Bagliuk G.A., Kyryliuk S.F. Influence of the Mechanical Activation of Charge on the Structure and Phase Composition of Sintered Multicomponent Composites Based on Titanium // Materials Science. – 2021. – Vol. 57, № 2. – P. 201-208. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00532-3>. *Особистий внесок здобувача:* виконано підготовку порошкових матеріалів, розроблено експериментальні методики та проведено дослідження фазового складу і структури спечених зразків. Здійснено аналіз отриманих експериментальних результатів та їх інтерпретацію.

3. Baglyuk G.A., **Baranovska O.V.**, Buketov A.V., Sapronov O.O., Smetankin S.O., Bykov O.M. and Baranovskyi D.I. Physicomechanical properties and structure of multicomponent titanium-matrix-base alloy dispersion epoxy composites // Strength of Materials. – 2023. - Vol. 55, No. 3 – P. 534-543. <https://doi.org/10.1007/s11223-023-00546-z>. *Особистий внесок здобувача:* проведено підготовку дисперсних багатокомпонентних порошків. Проведено експериментальні дослідження фізико-механічних властивостей і структури отриманих композитів. Виконано аналіз та інтерпретацію отриманих результатів.

4. **Baranovska O.V.**, Bagliuk G.A., Buketov A.V., Sapronov O.O., Baranovskyi D.I. The Influence of the Dispersed Filler of the Ti–Fe–Si–C System on the Physicomechanical Properties and Structure of Epoxy Composites // Materials Science. – 2024. - Vol. 59, No. 5 – P. 608–615. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00817-3>. *Особистий внесок здобувача:* проведено підготовку дисперсних багатокомпонентних наповнювачів, аналіз результатів дослідження механічних властивостей композитів залежно від вмісту дисперсного наповнювача.

5. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Buketov A., Sapronov O., Baranovskyi D. Exploration of Titanium-Based Fine-Particle Additive Influence on Cohesive and Adhesive Strength Enhancement in Epoxy-Polymer Composites // Physics and Chemistry of Solid State. – 2024. – Vol. 25, No.3. – P. 453–460. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.3.453-460>. *Особистий внесок здобувача:* дослідження адгезійних та когезійних властивостей композитів залежно від вмісту модифікатора і обґрунтування результатів експерименту.

Публікації у інших іноземних наукових виданнях та фахових виданнях України:

6. Bagliuk G.A., **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Mamonova A.A. The Influence of the Synthesis Temperature on Phase Composition and Structure of Ternary Compounds Obtained from the Powder Mixture of the TiH₂-Al-C System // Physics and Chemistry of Solid State. - 2017. - Vol. 18, № 4. – p. 438-443. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.443>. *Особистий внесок здобувача:* проведено підготовку вихідних порошкових складів для синтезу матеріалів, проведено дослідження впливу температури на мікроструктуру та фазового складу.

7. **Супрун О. В. (Барановська О.В.)** Особливості фазоутворення при термічному синтезі композитів типу МАХ-фаз, отриманих із порошкових сумішей на основі систем TiH₂-Al-C та TiH₂-Si-C / О.В. Супрун, Г.А. Баглюк // Кераміка: наука і життя. – 2017. – 4 (37). – С. 16-24. <https://doi.org/10.26909/csl.4.2017.3>. *Особистий внесок здобувача:* вивчення

структури, хімічного, фазового складу, аналіз мікроструктури та дифрактограми, обробка результатів.

8. Г.А. Баглиук, **О.В. Супрун (Барановська О.В.)**, А.А. Мамонова. Особливості структуроутворення при термічному синтезі багатокомпонентних сполук із порошкових сумішей на основі системи $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn-C(B}_4\text{C)}$ // Наукові нотатки. – 2017. – №58. – С. 27–35. *Особистий внесок здобувача:* дослідження фазового складу і структури багатокомпонентних сполук синтезованих із порошкових сумішей.

9. **Suprun O. (Baranovska O.)**, Bagliuk G., Shirokov O. Features of the phase and structure formation of multi-component compounds on the basis of $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn}$ system with different content of B_4C // Наукові нотатки. – 2019. – №66. – С. 344–350. *Особистий внесок здобувача:* дослідження впливу кількості B_4C на формування структури та фазового складу багатокомпонентного композиту.

10. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Bykov O., Hrypachevsky O., Talash V., Rudenko Yu., Baranovskyi D. The Influence of Electrochemical Corrosion on the Structure and Phase Composition of a Sintered Multicomponent Titanium-Based Composite in a 3% NaCl Solution // Machines. Technologies. Materials. – 2023. – Vol. 17, Issue 2 – P. 90-92. *Особистий внесок здобувача:* проведено експериментальні дослідження змін структури та фазового складу композиту після впливу корозійного середовища у розчині 3% NaCl. Здійснено аналіз отриманих результатів.

11. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Sudavtsova V., Romanova L. Thermodynamic properties of melts of binary and ternary systems containing Fe, Mn, Si or Ti // Machines. Technologies. Materials. – 2024. – Vol. 18, Issue 6 – P. 207-209. *Особистий внесок здобувача:* побудова графіків, аналіз отриманих результатів і їх узагальнення.

12. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Olifan O., Korichev S., Sytnyk Ya., Ahanov A. Structural and phase transformations in titanium alloys induced by ferrosilicon alloying // BOHR International Journal of Material Sciences and Engineering. – 2024. - Vol. 1,

No. 2, pp. 1–7. <https://doi.org/10.54646/bjmse.2024.10>. *Особистий внесок здобувача:* вивчення структури, хімічного, фазового складу, аналіз мікроструктури та дифрактограми, обробка результатів.

13. Судацова В.С., Романова Л.О., **Барановська О.В.**, Баглюк Г.А. Термодинамічні властивості розплавів подвійних і потрійних систем, що містять Fe, Mn, Si, Ti або C // Наукові нотатки. – 2024. – №78. – С. 43-50. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.78.6>. *Особистий внесок здобувача:* проведено моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Ti-Fe-Mn-Si-C.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

14. **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Baglyuk G.A., Mamonova A.A. Features of Structure Formation in TiH_2 - FeSiMn - C/ B_4C Titanium Matrix Composite after Thermal Synthesis // XIII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (June 5-8, 2017) Varna, Bulgaria, PP. – 157-162. *Особистий внесок здобувача:* дослідження умов отримання титаноматричних зносостійких матеріалів, вивчення температури термічного синтезу на мікроструктуру і фазовий склад композиту.

15. **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Baglyuk G.A. Features of structure formation after thermal synthesis of composite materials based on TiH_2 -Si-C system // 6th International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (May 22-24, 2018), Kyiv, Ukraine – P. 72. *Особистий внесок здобувача:* дослідження особливостей структуроутворення композитних матеріалів після термічного синтезу.

16. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Talash V. Electrochemical and corrosion properties of the Multi-Component Composite of the TiH_2 -FeSiMn- B_4C system // XV International Conference Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials “CORROSION-2020” (the 461st event of the European Federation of Corrosion) PROGRAM October 15–16, 2020 Lviv, Ukraine, PP. – 37. *Особистий внесок*

здобувача: проведено підготовку зразків для дослідження корозійної стійкості матеріалів у розчині 3 % NaCl, побудова графіків, аналіз даних.

17. **Baranovska O.** Features of Phase Formation of a Sintered Multicomponent Composite from a Powder Mixture Based on the $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-C}$ System // All-Ukrainian scientific and Technical Conference «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ». Conference organizers: Iron and Steel Institute of Z.I. Nekrasov of National Academy of Sciences of Ukraine, 22-24 November, Dnipro. – 2022. – P. 45. *Особистий внесок здобувача:* підготовка сумішей шихт для отримання композитів, дослідження оптимальних умов отримання композитів на основі гідриду титану, дослідження впливу температури спікання на зміну структури і фазового складу композитів.

18. Bagliuk G., **Baranovska O.**, Buketov A., Sapronov O., Bykov O. Influence of The Dispersed Filler on the Physical and Mechanical Properties of The Epoxy Composite // 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023 October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine, P. - 46. *Особистий внесок здобувача:* формування дисперсних наповнювачів, побудова графіків, виконано оцінку впливу дисперсного наповнювача на фізико-механічні властивості епоксидних композитів.

19. **Барановська О.В.**, Судацова, В.С., Баглюк Г.А. Моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Fe-Mn-Si // Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2024» з міжнародною участю, Київ, 4 квітня 2024 року, Україна. – С. 29-30. *Особистий внесок здобувача:* проведено моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Fe-Mn-Si.

20. **Baranovska O.**, Romanova L., Sudavtsova V., Bagliuk G. Interaction Energy in the Melts of the Fe-Mn-Si-C-Ti System // IXth INTERNATIONAL SAMSONOV CONFERENCE “MATERIALS SCIENCE OF REFRACTORY COMPOUNDS” May 27-30, 2024, Kyiv, Ukraine, P. – 49. *Особистий внесок здобувача:* Виконано розрахунки енергії взаємодії в розплавах системи Fe-Mn-Si-C-Ti, побудова графіків.

Патенти:

21. Патент України на корисну модель UA 129662, C22C 33/02, C22C 14/00, C22C 38/54. Зносостійкий композиційний матеріал / **О.В. Супрун (О.В. Барановська)**, Г.А. Баглюк. - № у 2018 04189; заявл. 17.04.2018; опубл. 12.11.2018. – Бюл. № 21. *Особистий внесок здобувача*: створення зносостійкого композиційного матеріалу методом порошкової металургії, дослідження мікроструктури та фізико-механічних властивостей отриманого матеріалу.

22. Патент України на корисну модель UA 152763, C09D 4/00, C08L 63/00. Спосіб одержання наповненої епоксидної композиції з поліпшеною теплостійкістю / А.В. Букетов, А.Г. Кулініч, В.М. Гусєв, Г.А. Баглюк, **О.В. Барановська**, В.Л. Алексенко, В.І. Палагній. - № у 2022 00160; заявл. 17.01.2022; опубл. 13.04.2023. – Бюл. № 15. *Особистий внесок здобувача*: дослідження впливу вмісту модифікатора на теплостійкість епоксикомпозиту.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	15
ВСТУП	16
РОЗДІЛ 1 ПОРОШКОВІ ТИТАНОМАТРИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ	23
1.1 Характеристика та фізико-механічні властивості титанових сплавів	23
1.1.1 Вплив легувальних елементів на титанові сплави та їх класифікація	25
1.1.2 Механізми стабілізації β -фази в багатокомпонентних титанових сплавах	30
1.2 Металоматричні композиційні матеріали	36
1.2.1 Основні методи виготовлення композитів з металевою матрицею	39
1.3 Металоматричні композити на основі титанових сплавів	43
1.4 Методи порошкової металургії отримання композиційних матеріалів на основі титану	50
1.5 Епоксиполімерні композити	56
1.6 Висновки та постановка завдань дослідження	60
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	63
2.1 Обґрунтування вибору компонентного складу шихти та його вплив на властивості титаноматричних композитів	63
2.2 Технології отримання титаноматричних композитів різних функціональних груп	68
2.3 Методика дослідження структури, фазового та хімічного складу сплавів	72
2.3.1 Дослідження гранулометричного складу порошку	72
2.3.2 Оптична металографія	73
2.3.3 Скануюча електронна мікроскопія та локальний мікрорентгеноспектральний аналіз	73
2.3.4 Рентгенівський фазовий та структурний аналіз	74
2.3.5 Диференційний термічний аналіз	75
2.4 Методи дослідження фізико-механічних властивостей титаноматричного композиту	75
2.4.1 Вимірювання мікротвердості	76
2.4.2 Методика визначення твердості матеріалу	76
2.4.3 Випробування зразків на згин	77
2.4.4 Випробування зразків на стиск та тріщиностійкість	77
2.4.5 Випробування зразків на повзучість	78
2.4.6 Методика визначення триботехнічних характеристик матеріалу	78
2.5 Методика виготовлення епоксикомпозитів і методи їх досліджень	79
2.5.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів	79

2.5.2 Дослідження адгезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів	82
2.5.3 Дослідження залишкових напружень	83
2.5.4 Методи фізико-механічних досліджень	83
2.5.5 Дослідження триботехнічних властивостей ЕКМ	84
РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ СИНТЕЗОВАНИХ ТИТАНОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ	85
3.1 Вплив компонентного складу шихти на структуру та фазовий склад лігатури системи $TiH_2-Mn-Si-Fe-C(B)$	85
3.1.1 Взаємодія компонентів сумішей системи $TiH_2-Mn-Si-Fe-C(B)$ у середовищі аргону	85
3.1.2 Взаємодія компонентів сумішей системи $TiH_2-Mn-Si-Fe-C(B)$ у вакуумі	82
3.2 Вплив вмісту карбіду бору на ущільнення та формування структури спеченого багатокомпонентного титаноматричного композиту	111
3.3 Вплив режимів механоактивації шихти на структуру та фазовий склад композитів системи $TiH_2-FCM-B_4C$	116
3.4 Механізм фазо- та структуроутворення системи $TiH_2-Si-Fe-C(B)$ при спіканні у вакуумі	122
3.5 Висновки до розділу	128
РОЗДІЛ 4 ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ	131
4.1 Вплив режимів спікання та концентрації армуючої добавки на мікроструктуру та фазовий склад титаноматричних композитів	132
4.2 Основні фізико-механічні властивості титаноматричних композитів різних компонентних складів	148
4.2.1 Фізико-механічні властивості при кімнатній температурі	148
4.2.2 Фізико-механічні властивості при підвищених температурах	151
4.3 Триботехнічні властивості титаноматричних композитів	157
4.4 Дослідно-промислова апробація результатів роботи	168
4.5 Висновки до розділу	172
РОЗДІЛ 5 ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОГО ТИТАНОМАТРИЧНОГО СПЛАВУ НА ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРУ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ	175
5.1 Вплив синтезованих порошкових титаноматричних наповнювачів на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів	176
5.2 Вплив синтезованих порошкових титаноматричних наповнювачів на адгезійні властивості та залишкові напруження ЕПК	182

5.3. Аналіз залежності структури та властивостей ЕПК від природи й кількості наповнювачів	186
5.4 Дослідження структури ЕПК наповнених дисперсним порошковими титаноматричними сплавами	190
5.5 Вплив вмісту наповнювача на трибологічні характеристики епоксидних композитів	193
5.5.1 Вплив синтезованого порошкового наповнювача на основі TiH_2 -ФСМ- B_4C на триботехнічні характеристики ЕПК	194
5.5.2 Вплив синтезованого порошкового наповнювача на основі системи TiH_2 -FeSi- B_4C на триботехнічні характеристики ЕПК	205
5.5.3 Вплив синтезованого порошкового наповнювача на основі системи TiH_2 -FeSi-C на триботехнічні характеристики ЕПК	212
5.6 Перспективи використання розроблених епоксиполімерних композитів	217
5.7 Висновки до розділу	220
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	222
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	225
ДОДАТОК А	248
ДОДАТОК Б	249
ДОДАТОК В	250

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

МКМ – металоматричний композиційний матеріал;
КМ – композиційний матеріал;
ПКМ – полімерний композиційний матеріал;
ККМ – керамічний композиційний матеріал;
ТМК – титаноматричний композиційний матеріал;
СВС – саморозповсюджуючийся високотемпературний синтез;
ПМ – порошкова металургія;
ФСМ – феросилікомарганець;
ФС – ферокремній;
ОЦК – об’ємноцентрована кубічна ґратка;
ГЦУ – гексагональна щільно упакована ґратка;
ЛМРСА – локальний мікрорентгеноспектральний аналіз;
ЕПК – епоксиполімерний композит;
МоЕ – молібденовий еквівалент;
УЗО – ультразвукова обробка;
 $\sigma_{зг}$ – границя міцності на згин;
 $\sigma_{в}$ – границя міцності;
 $\sigma_{0,2}$ – границя плинності;
 σ_{001} – умовні границя плинності;
 $\sigma_{а}$ – адгезійна міцність при відриві;
 $\sigma_{з}$ – залишкові напруження;
HV – твердість за Віккерсом;
 $K_{1с}$ – тріщиностійкість;
HRC – твердість за Роквелом за шкалою С;
 γ – щільність.

ВСТУП

Актуальність роботи. Сучасний розвиток авіакосмічної, автомобільної, медичної та інших галузей промисловості вимагає створення матеріалів із високими фізико-механічними властивостями, низькою щільністю та стійкістю до дії агресивних середовищ. Титаноматричні та епоксиполімерні композити є перспективними матеріалами, які можуть задовольнити ці вимоги завдяки їхнім унікальним характеристикам.

Титанові сплави, завдяки своїм унікальним властивостям, є перспективними матеріалами для широкого спектру застосувань. Проте сучасні технології висувають дедалі вищі вимоги до матеріалів: висока міцність, низька щільність, стійкість до агресивних середовищ та екстремальних температур. Тому останніми роками спостерігається активний пошук нових рішень для оптимізації властивостей титанових сплавів. Одним із таких напрямків є армування титанових сплавів. З метою підвищення стійкості та економічної ефективності, сучасні дослідження зосереджені на зміцненні титанових сплавів за допомогою широко доступних елементів, таких як кремній, алюміній, залізо та марганець.

На сьогоднішній день створено велику кількість композитних титаноматричних сплавів для легування яких використовують різні армуючі сполуки типу Ti_5Si_3 , CrB , B_4C , SiC і TiC , TiN , TiB , та Al_2O_3 . Найбільш досліджені композити на основі титану та його сплавів, армовані волокнами SiC та Al_2O_3 або частинками TiC , демонструють високу міцність, твердість та зносостійкість. Останніми роками TiB визнано найбільш підходящим армуючим матеріалом для титанової системи через його термодинамічну та механічну стабільність, а також здатність створювати мінімальні залишкові напруження. Проте великий інтерес викликає можливість використання як армуючої добавки багатокomпонентного титаноматричного порошку, який в своєму складі поєднує більшість зазначених вище армуючих частинок.

Композиційні матеріали на основі полімерів забезпечують необхідний комплекс фізико-механічних властивостей виробів, їх високу стійкість до зносу та корозії, а також можливість багаторазового відновлення поверхонь деталей механізмів і машин шляхом нанесення композиційних покриттів. Однак, зростаючі вимоги сучасної промисловості до полімерів не повною мірою задовольняються сьогодні, зокрема, внаслідок недостатнього рівня їх триботехнічних та міцнісних характеристик. Одним із ефективних підходів до покращення механічних та функціональних властивостей полімерних композитів на основі епоксидних сполук є використання різноманітних наповнювачів (металів, кераміки та волокон), які мають різний хімічний склад, морфологію та дисперсність. Це обумовило **актуальність** даної роботи.

Зв'язок з науковими програмами, планами і темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до відомчої та пошукової тематики Інституту проблем матеріалознавства НАН України за темами: «Науково-технологічні принципи синтезу та консолідації високозносостійких композитів на основі сплавів алюмінію та титану, армованих високомодульними сполуками» (№ державної реєстрації 0121U108663, шифр теми III-3-21), «Фізико-технологічні основи процесів консолідації та термічного синтезу високозносостійких керметів на основі WC, TiC та абразивних алмазовміщуючих композитів» (№ державної реєстрації 0119U101412, шифр теми III-15-19 (Ц)), «Науково-технологічні принципи термічного синтезу і консолідації порошків на основі залізовуглецевих та нікелевих сплавів, армованих високомодульними сполуками з карбідів (карбоборидів) титану та вольфраму для отримання високозносостійких композиційних матеріалів та покриттів» (№ державної реєстрації 0120U101216, шифр теми II-7-20).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення закономірностей процесів синтезу багатокомпонентної лігатури на основі системи $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn-C(B)}$ та впливу технологічних режимів виготовлення титаноматричних та металополімерних композитів з їх використанням на особливості

структурування та основні фізико-механічні і експлуатаційні властивості отриманих матеріалів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні **завдання:**

1. Провести аналіз літературних даних щодо впливу армувальних частинок на особливості формування структури, фазового складу та механічних властивостей титаноматричних композитів.

2. Дослідити вплив режимів механоактивації порошкової суміші системи TiH_2 -ФСМ- B_4C на структуру та фазовий склад отриманої високодисперсної шихти.

3. Провести дослідження впливу технологічних режимів та складу вихідної шихти на процеси структуротворення при термічному синтезі лігатури на основі системи TiH_2 -Fe-Si-Mn-C(B).

4. Встановити закономірності впливу компонентного складу вихідної шихти та технологічних режимів виготовлення на особливості структуроутворення та основні механічні властивості спечених титаноматричних композитів.

5. Дослідити закономірності впливу дисперсного багатокомпонентного титаноматричного наповнювача на основні фізико-механічні та функціональні властивості епоксиполімерного композиційного матеріалу.

Об'єкт дослідження: закономірності формування структури та фізико-механічних властивостей титаноматричних та епоксиполімерних композитів, які вміщують високомодульні сполуки.

Предмет дослідження: процес отримання методом порошкової металургії композиційного матеріалу на основі титану та отримання епоксиполімерних композитів, зміцнених порошковими багатокомпонентними системати на основі TiH_2 -Fe-Si-Mn-C(B).

Методи дослідження: оптична та електронна мікроскопія, металографічний, хімічний, мас-спектрометричний,

мікрорентгеноспектральний, рентгеноструктурний, диференціальний термічний аналізи, випробування на твердість, мікротвердість, міцність на згин та повзучість, тріщиностійкість. Триботехнічні випробовування, дослідження функціональних властивостей матеріалів з використанням сучасного програмного забезпечення.

Експериментальна частина досліджень реалізована на сучасному науково–дослідному, випробувальному устаткуванні Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Херсонської державної морської академії та НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. **Вперше** запропоновано та експериментально підтверджено ефективність використання термічно синтезованої лігатури із багатокомпонентних порошкових сумішей на основі системи $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn-C(B)}$ для отримання спечених титаноматричних та епоксиполімерних дисперснонаповнених композитів з підвищеними фізико-механічними та функціональними властивостями.

2. **Вперше** встановлено закономірності впливу компонентного складу вихідної шихти на основі системи $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn-C(B)}$ на особливості структури та фазового складу термічно синтезованої лігатури. Показано, що при використанні феросплавів в якості одного з компонентів шихти відбувається їх активна взаємодія з гідридом титану, яка супроводжується дисоціацією вихідної лігатурної складової з утворенням складної гетерофазної системи, переважаючими фазами якої є карбід титану TiC , борид титану TiB , силіцид Ti_5Si_3 та інтерметалід типу $\text{Ti}_x(\text{Mn,Fe,Si})_y$.

3. **Вперше** встановлено вплив вмісту термічно синтезованої мультикомпонентної лігатури системи Ti-Fe-Si-Mn-C(B) та технологічних режимів виготовлення на особливості фазо- та структуроутворення і основні механічні властивості спечених титаноматричних композитів. Показано, що збільшення вмісту лігатурної складової у вихідній шихті з титаном з 10 до 30 %

(мас.) призводить до підвищення твердості (до HRC 49-56) та границі плинності (до 1280-1520 МПа) композитів при кімнатній температурі, однак їх пластичність та тріщиностійкість зменшуються. Встановлено також, що легування сплаву з використанням мультикомпонентної лігатури, термічно синтезованої із порошкової суміші TiH_2 –ФСМ– B_4C , призводить до суттєвого підвищення високотемпературних характеристик спеченого композиту. Границя плинності останнього $\sigma_{0,2}$ при 30 % (мас.) вмісту лігатури у вихідній шихті досягає значень 820 МПа при 600 °С та 440 МПа при 700 °С, а швидкість деформації $\dot{\epsilon}$ при випробуванні на повзучість при 750 °С на навантаженні в 100 МПа не перевищує $1,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

4. **Вперше** показано, що введення в епоксидну матрицю 10-20 % (мас.) композиційних дисперсних наповнювачів із мультикомпонентних титаноматричних композитів, значно підвищує рівень руйнівних напружень композиту: міцність на вигин збільшується до 1,8 разів, а ударна в'язкість — до 2,5 разів. Максимальні значення міцності і ударної в'язкості спостерігаються в композитах, армованих наповнювачами, синтезованими з порошкових сумішей, що містять карбід бору, а найвищим рівнем адгезійної міцності характеризується композит з 20 (мас.) % наповнювача, синтезованого із суміші TiH_2 -FeSi- B_4C .

5. За результатами триботехнічних досліджень **отримало подальшого розвитку** уявлення про механізми зношування різнонаповнених епоксикомпозитних матеріалів. Показано, що введення термічно синтезованого дисперсного наповнювача до складу полімеру та збільшення його концентрації призводить до зменшення коефіцієнта тертя μ на стадії сталого ковзання та суттєвого зменшення інтенсивності зношування у порівнянні із ненаповненим полімером.

Практичне значення отриманих результатів:

1. Показана та обґрунтована технічна та економічна доцільність використання феросплавів як легуючої добавки до титану, що обумовлено економічними чинниками внаслідок суттєво меншої вартості феросплавів.

2. На основі проведених досліджень було обрано оптимальні склади та технологію отримання титаноматричних композиційних матеріалів, що вміщують лігатуру на основі системи $65 \text{ TiH}_2\text{--}30 \text{ ФСМ--}5 \text{ В}_4\text{С}$ з високим рівнем механічних властивостей при високотемпературних випробуваннях. Показано, що титаноматричні композити, які в своєму складі вміщують 20 та 30 % (мас.) лігатури при температурі випробовування 600°C мають границю міцності на стиснення 721 та 821 МПа відповідно.

3. На основі проведених досліджень і отриманих результатів показано ефективність використання багатокомпонентних титаноматричних лігатур в якості наповнювача до епоксиполімерних композитів з метою підвищення фізико-механічних та триботехнічних характеристик.

4. Титаноматричний композит, розроблений у рамках дисертаційного дослідження, пройшов успішну дослідно-промислову апробацію на ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор» та рекомендований до впровадження у виробництво сідел клапанів для насосів НМШ 5/25-2,5/6, призначених для перекачування високов'язких середовищ при підвищених температурах та знаходиться на стадії підготовки до серійного виробництва. (Акт використання результатів дисертаційної роботи від 21.01.2025 р.).

Особистий внесок здобувача. Основні результати експериментальної роботи були отримані здобувачем особисто та з його безпосередньої участі. Автором проведено аналіз літературних джерел, розроблено методики проведення експерименту, проведено обробку результатів та їх узагальнення, підготовлені наукові статті та доповіді для міжнародних конференцій. Автором роботи було виготовлено всі досліджувані зразки, проведено металографічні дослідження, механічні випробування. Автором разом з науковим керівником визначені мета, постановка задачі дослідження, обговорення та інтерпретація науково-експериментальних результатів. За результатами усіх етапів роботи здобувачем сформульовано основні висновки, положення та рекомендації дисертаційної роботи.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи доповідались на наступних науково-технічних конференціях: XIII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (June 5-8, 2017) Varna, Bulgaria; 6th International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds» (May 22-24, 2018), Kyiv, Ukraine; XV International Conference Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials «CORROSION-2020» (the 461st event of the European Federation of Corrosion) PROGRAM October 15–16, 2020 Lviv, Ukraine; All-Ukrainian scientific and Technical Conference «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ», 22-24 November 2022, Dnipro; 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023 October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine; конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання – 2024» з міжнародною участю, Київ, 4 квітня 2024 року, Україна; IXth INTERNATIONAL SAMSONOV CONFERENCE «Materials science of refractory compounds» May 27-30, 2024, Kyiv, Ukraine.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 22 наукові праці, з яких 5 статей у виданнях, що індексуються у наукометричних базах даних «Scopus», 8 статей у фахових виданнях України та інших іноземних наукових виданнях, 7 тез доповідей у збірниках відповідних наукових конференцій та 2 патенти України на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації – 254 сторінки. Дисертація містить 21 таблицю, 83 рисунки та список використаних джерел із 220 найменувань.

РОЗДІЛ 1 ПОРОШКОВІ ТИТАНОМАТРИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ЇХ ОТРИМАННЯ

1.1 Характеристика та фізико-механічні властивості титанових сплавів

Актуальність дослідження титанових сплавів зумовлена постійним пошуком нових матеріалів з покращеними характеристиками для використання в сучасних технологіях. Титанові сплави, завдяки своїй універсальності та високим експлуатаційним властивостям, є одними з найбільш перспективних матеріалів для створення нових конструкцій та виробів.

Титан - легкий сріблясто-білий перехідний метал, що відрізняється високою питомою міцністю, має досить високу температуру плавлення (1668 °C) та температуру кипіння - 3169 °C.

Серед переваг титанових сплавів перед іншими конструкційними матеріалами є їх високі питома міцність і жароміцність в поєднанні з високою корозійною стійкістю. При звичайних температурах хімічна активність титану надзвичайно мала. Це пояснюється тим, що на поверхні чистого титану дуже швидко з'являється інертна плівка діоксиду титану, яка добре «зростається» з металом і захищає його від подальшого окиснення у всіх природних умовах: атмосфері, ґрунті, прісній і морській воді, навіть в умовах спекотного та вологого морського клімату. Крім того, титан і його сплави добре зварюються, є парамагнітними і володіють деякими іншими властивостями, що мають важливе значення в ряді галузей його застосування [1].

Фізичні властивості титану і його сплавів змінюються з параметрами кристалічної ґратки, як відомо [2], титан має дві алотропічні модифікації – високотемпературну β (з ґраткою ОЦК) і низькотемпературну α (з ґраткою ГЦК). При температурах нижче 882 °C існує α -титан, вище температури алотропічного перетворення аж до температури плавлення – β -титан. Відмінно від інших ГПУ

металів, чистий титан володіє високими пластичними характеристиками. Це пов'язано зі сприятливим співвідношенням параметрів решітки c/a і відповідно великою кількістю можливих систем ковзання і двійникування [1]. Параметри ґратки були визначені на титані підвищеної чистоти [1, 2] і складають: $a = 0,29511$ нм, $c = 0,46843$ нм. Співвідношення осей c/a для низькотемпературної модифікації α -титану дорівнює $c/a = 1,5873$, для високотемпературної модифікації β -титану з при 900°C складають $0,33069$ нм, а при кімнатній температурі – $0,3282$ нм. Щільність α -титану за результатами дослідження найбільш чистих зразків дорівнює $4,505$ г/см³, щільність β -титану при 20°C (розраховано за періодами ґратки) $4,471$ г/см³, при 900°C – $4,319$ г/см³ [2].

Механічні властивості титану залежать від чистоти металу та попередньої механічної та термічної обробки. Механічні властивості титану залежать від присутніх у ньому домішок, які поділяють на дві групи: домішки впровадження – кисень, азот, вуглець, водень, які утворюють з титаном тверді розчини впровадження та проміжні фази: гідриди, оксиди, нітриди, карбіди; і домішки заміщення – залізо і кремній. Домішки впровадження сильніше впливають на властивості титану, ніж домішки заміщення.

Найбільш важливе практичне значення на титан має кисень, за змістом якого визначається сорт технічного титану; поведінку кисню в титанових сплавах можна порівняти з поведінкою вуглецю в сталях. Кисень значно знижує пластичні властивості титану в області малих концентрацій до $0,1\%$; добавка кисню від $0,1$ до $0,5\%$ порівняно мало впливає на пластичність металу, але вже при його вмісті $>0,7\%$ титан повністю втрачає здатність до пластичного деформування.

Найбільш зміцнюючу дію на титан надають азот, потім кисень і вуглець. У межах, встановлених технічними умовами на вміст цих домішок ($<0,05\% \text{ N}_2$, $<0,25\% \text{ O}_2$ і $<0,05\% \text{ C}$), їх дія може вважатися адитивною. Азот має сильний вплив на зміну механічних властивостей титану. Особливо сильно азот знижує

пластичні властивості (в 2 рази сильніше, ніж кисень), але підвищує межу міцності та текучості титану. Вміст азоту в титанових сплавах обмежується 0,05 % (по масі) [3]. Водень дифундує в титан і утворює з ним тверді розчини впровадження, що обумовлює виділення гідридів, що приводить до крихкості матеріалу. При введенні одної сотої долі відсотка вуглецю в титан в області малих концентрації ($< 0,3$ %) підвищуються межа текучості та міцності приблизно на 7 МПа. В цьому ж інтервалі концентрацій вуглецю значно падає відносне подовження [1].

1.1.1 Вплив легувальних елементів на титанові сплави та їх класифікація

Поліморфізм титану, наявність широких областей твердих розчинів і змінної розчинності для багатьох легованих елементів дозволяють створити нові високоміцні титанові сплави з широкою галуззю їх застосування.

Класифікація титану та його сплавів ґрунтується на кількості α - та β -фаз, що зберігаються в їхній структурі при кімнатній температурі. Ця класифікація поділяє титанові сплави на кілька категорій: чисто технічний титан, α -сплави, $\alpha+\beta$ -сплави та метастабільні β -сплави. Технічно чистий титан та α -сплави мають α -фазну структуру. β -сплави після охолодження з температури розчинення вище β -переходу переважно мають повністю β -фазну структуру. $\alpha+\beta$ -сплави мають суміш α - та β -фаз при кімнатній температурі. Загальна класифікація легуючих елементів зображена на рисунку 1.1 [4].

α -стабілізатори. Першу групу утворюють α -стабілізатори, які розширюють область існування α -фази. α -стабілізатори включають як заміщувальні, так і міжкристалічні легуючі елементи. Заміщувальні α -стабілізатори — це Al, Ga, Ge, а міжкристалічні α -стабілізатори — це O, N і C. Серед заміщувальних легуючих найважливішим α -стабілізатором титанових сплавів є алюміній, який входить до складу практично всіх промислових титанових сплавів, оскільки він відносно

добре розчинний в титані і покращує його характеристики міцності і жароміцності. Додавання Al обмежене до 5 - 6 % (мас.) через утворення фази Ti - 3 Al, що призводить до крихкості титанових сплавів. Еквівалентний вміст Al у багатокомпонентних Ti-сплавах показано на рисунку 1.1, а. Інші заміщувальні легуючі елементи, такі як Ga, Ge та РЗМ елементи, також використовуються в титанових сплавах, хоча їх розчинність у титані значно нижча порівняно з Al і O. Оксид, азот та вуглець є сильними α -стабілізаторами, що підвищують стабільність α -фази титану, але водночас знижують його пластичність [4].

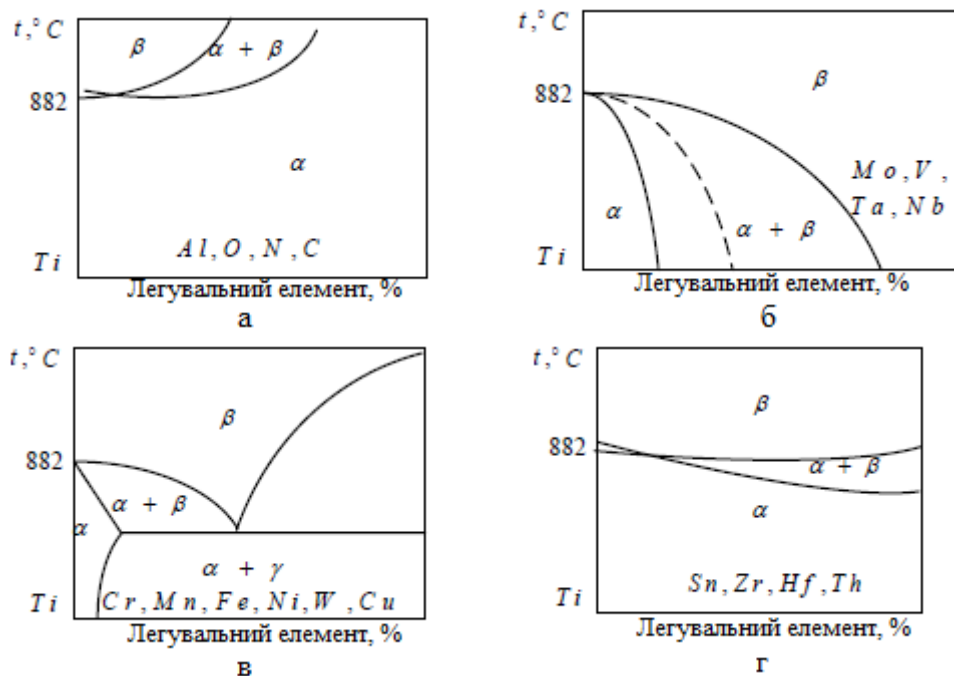


Рисунок 1.1 – Схеми впливу легувальних елементів на температуру поліморфного перетворення титану [4]: а - α -стабілізатори; б - ізоморфні β -стабілізатори, в - евтектоїдоутворюючі стабілізатори, г – нейтральні стабілізатори

β -стабілізатори. При температурі приблизно 885 $^\circ\text{C}$ α -фаза титану перетворюється в β -фазу з кубічною об'ємно-центрованою решіткою (ОЦК). Ця температура переходу може бути підвищена або знижена залежно від типу та кількості домішок або легуючих елементів.

Загалом, другу групу легувальних елементів можна розділити на 2 дві категорії: β -ізоморфні та β -евтектоїдні. β -ізоморфні стабілізатори мають повну твердофазну розчинність з β -титаном. Так ванадій, молібден, ніобій, тантал утворюють неперервні розчини з β -титаном, тому їх називають ізоморфними β -стабілізаторами. До цієї підгрупи слід також віднести вольфрам, який утворює в системі з титаном неперервні розчини β -титану і вольфраму, при цьому α -фаза при всіх температурах знаходиться в рівновазі з β -фазою (рис. 1.1 б).

Друга підгрупа забезпечує евтектоїдний розпад β -фази при низькій температурі і називається евтектоїдоутворюючі стабілізатори. До неї відносяться: хром, марганець, залізо, мідь, нікель та кобальт. До третьої підгрупи відносяться ізоморфні квазі- β -стабілізатори, які стабілізують β -фазу, але без утворення β -твердих розчинів (реній, рутеній, родій, осмій, іридій) [5]. Схематична фазова діаграма показана на рисунку 1.1, в. Водень також є β -евтектоїдним елементом і має низьку евтектоїдну температуру перетворення - 300 °С. Висока дифузійність водню дозволяє йому використовуватись у особливому процесі рафінування мікроструктури, де водень застосовується як тимчасовий легуючий елемент. Ст обмежують до 5 % (мас.), оскільки в іншому випадку утворюється інтерметалідна сполука Ti-Cr_2 , яка є небажаною. Аналогічно, Fe обмежений до 5,5 % (мас.) Si є поширеним легувальним елементом до титанових сплавів для високотемпературних застосувань і може покращити стійкість до повзучості [4].

Нейтральні. Елементи Sn, Zr та Hf вважаються нейтральними, оскільки вони мають тенденцію лише незначно знижувати температуру α/β переходу, а потім знову підвищувати її при вищих концентраціях. Zr та Hf демонструють однаковий алотропний фазовий перехід $\beta \rightarrow \alpha$ і є ізоморфними з обома фазами титану (рис. 1.1, г) [4]. Тип та кількість цих легуючих елементів визначають загальні фази, які присутні при низьких температурах.

Промислові титанові сплави в залежності від призначення можуть містити легувальні елементи різного виду в різному кількісному співвідношенні. Це дозволяє змінювати фазовий склад сплавів і отримувати необхідні властивості.

Титанові сплави класифікуються за різноманітними ознаками. Наприклад, за технологією виробництва титанові сплави підрозділяються на ті, що деформуються, ливарні і порошкові. За призначенням розрізняють конструкційні, жароміцні, криогенні, корозійностійкі і функціональні сплави. Однак основним критерієм класифікації титанових сплавів є фазовий склад [6], який може бути утворений α - і β -фазами в різному кількісному співвідношенні, а також різними інтерметалідами і іншими сполуками. Залежно від складу зазвичай розглядають 5 груп сплавів: α -сплави; псевдо- α -сплави; двофазні ($\alpha+\beta$)–сплави; псевдо- β -сплави; β -сплави. Окремо виділяють групу інтерметалідних титанових сплавів.

Крім зазначених фазових складових в структурі деяких титанових сплавів також можливі невеликі кількості силіцидів, карбідів, боридів, оксидів і нітридів, які в класифікації зазвичай не враховуються.

Сплави, які мають однофазну α -структуру відрізняються підвищеною жаростійкістю в порівнянні з чистим титаном, корозійностійкі в повітрі, володіють гарною зварюваністю, володіють високими ливарними властивостями, термостабільністю і біосумісністю. До недомог цих сплавів слід віднести невисоку міцність і недостатньо технологічну пластичність. Сплави даної групи легують тільки α -стабілізаторами і/або нейтральними зміцнювачами. Серед α -сплавів найбільшого поширення набули технічно чистий титан марок BT1-00, BT1-0 і їх зарубіжні аналоги, а також сплави типу BT5, BT5-1 [7].

Псевдо- α -сплави мають переважно α -структуру та невелику кількість β -фази (до 8 %) внаслідок додаткового легування β -стабілізаторами (марганець, ванадій, ніобій, молібден та цирконій). Завдяки низькому вмісту β -фази такі сплави володіють основними перевагами α -сплавів, але при цьому відрізняються більш високими значеннями міцності і жароміцності, з підвищенням яких знижується пластичність. До цього класу належать такі жароміцні титанові сплави: BT18У, BT20, IMI834, Ti-1100, Ti-6242, здатні тривало працювати аж до температур 600 °С.

Двофазні ($\alpha+\beta$)-сплави, леговані алюмінієм та β -стабілізаторами, і в стабільному стані мають від 3 до 10 % β -фази. Вони пластичні, добре оброблюються тиском, мають підвищену міцність. Особливістю двофазних сплавів є їх здатність зміцнюватись шляхом термічної обробки. Сплави цієї групи мають високу жароміцність до температур 500 - 550 °С. До двофазних ($\alpha+\beta$)-сплавів відноситься більшість промислових титанових сплавів, таких як ВТ6, Ті-6-4, ВТ3-1, ВТ8, ВТ9, ВТ25, Ті-662 [7].

Псевдо- β -сплави мають β -структуру з невеликою кількістю α -фази. Для легування використовують молібден, ванадій, хром, цирконій (сумарна кількість легувальних елементів складає приблизно 20 %). Міцність таких сплавів досягає 1000 МПа.

Основними недоліками псевдо- β -сплавів є їх висока щільність ($\rho \approx 5$ г/см³), недостатня корозійна стійкість при термічній обробці і обмежена зварюваність. Типовими псевдо- β -сплавами є ВТ35, ВТ19, Ті-15-3, ТМZF.

Сплави з термодинамічно стабільною β -структурою не знайшли широкого застосування. Одними з небагатьох відомих сплавів є корозійностійкі сплави 4201 (Ті-33Мо) і 42014.

Інтерметалідні титанові сплави включають в себе сплави на основі алюмінідів (Ті₃Al і ТіAl) і нікеліда титану (ТіNi). Сплави на основі Ті₃Al і ТіAl, Ті₂AlNb відрізняються жароміцністю, малою щільністю, що забезпечує їх високу питому міцність при температурах 700-900 °С. Основними проблемами, що стримують впровадження сплавів на основі ТіAl і Ті₃Al, є складність їх механічної обробки, крихкість і низька в'язкість руйнування при температурах нижче температур крихко-в'язкого переходу [4].

1.1.2 Механізми стабілізації β -фази в багатокомпонентних титанових сплавах

У останні роки β -титанові сплави привернули значну увагу завдяки своїм унікальним механічним і фізичним властивостям, що робить їх перспективними для використання в різних галузях промисловості. Однак стабільність β -фази в цих сплавах залишається критично важливим фактором для їх експлуатаційних характеристик. Важливими аспектами, що впливають на стабілізацію β -фази, є легуючі елементи, які визначають як фазовий склад, так і механічні властивості сплавів. У цьому контексті дослідження механізмів стабілізації β -фази стає необхідним для розробки нових сплавів з покращеними характеристиками, які задовольняють специфічні вимоги різних застосувань.

Вивчення структурної стабільності β -титанових сплавів часто пов'язане з розробкою багатокомпонентних систем, які містять як β -стабілізатори (наприклад, Mo, Nb, Ta), так і елементи з низьким модулем Юнга (наприклад, Sn, Zr та Al).

Структурна стабільність β -титанового сплаву оцінюється за допомогою еквівалента молібдену (MoE) [8], теорії d-електронів та концентрації валентних електронів на атом (e/a). Еквівалент молібдену використовується для оцінки здатності легуючих елементів стабілізувати β -фазу, порівнюючи їх вплив з основним стабілізатором — молібденом. Згідно з теорією d-електронів, можна побудувати діаграму стабільності яка допомагає визначити різні фазові зони. Ця діаграма ґрунтується на силі зв'язку між титаном (Ti) та легуючими елементами (M) і енергетичних характеристиках їх d-орбіталів. Концентрація валентних електронів (e/a) повинна перевищувати 4,15 для забезпечення достатньої стабільності β , оскільки при значеннях e/a в діапазоні 4,06-4,14 можливе осадження фази ω . Ці критерії також сприяють проектуванню складу β -титанових сплавів у багатокомпонентних системах.

Метод еквівалента молібдену (МоЕ) дозволяє кількісно оцінити утворення β -Ті залежно від складу сплаву. За даними Банії, сплави з $\text{МоЕ} > 10 \%$ (мас.) Мо здатні формувати однофазну β -фазу [8]. Однак цей еквівалент базується лише на бінарних системах, і механізм, пов'язаний із ним, залишається невідомим. Характеристика β -титанових сплавів з низьким модулем Юнга E і низькою стабільністю β є складною через взаємодії між мультикомпонентними елементами. Наприклад, сплав Ti-24Nb-4Zr-7.9Sn має значення МоЕ 6,7 % мас. Мо, що нижче критичного рівня, але все ж може утворювати однофазну β -фазу після загартування [9]. Це свідчить про те, що здатність стабілізації β цього сплаву з чотирма елементами є досить сильною, незважаючи на те, що МоЕ не досягає критичного значення. Для кращого розуміння атомних взаємодій у багатокомпонентних системах і механізму, що лежить в основі еквівалента молібдену, необхідна структурна модель.

Тобто, МоЕ є середньозваженим показником, що узагальнює критичні концентрації понад десяти легуючих елементів, переводячи їх вплив у еквівалентну бінарну систему Ті-Мо. Згідно [10], МоЕ також використовується для класифікації титанових сплавів за рівнем стійкості β -фази на чотири категорії: збагачені β -фазою ($0 \leq \text{МоЕ} < 5$), близькі до β ($5 \leq \text{МоЕ} < 10$), метастабільні β ($10 \leq \text{МоЕ} < 30$) та стабільні β ($\text{МоЕ} > 30$). Зазвичай, для збереження β -фази в метастабільному стані після охолодження з області β -фази необхідне значення $\text{МоЕ} \geq 10$.

Існує декілька формул для розрахунку еквівалента молібдену, запропонованих різними авторами, які характеризують вплив легуючих елементів на стабільність β -Ті. Одна з таких формул, розроблена Бані [9], оцінює загальну стабільність β -Ті, порівнюючи внесок кожного легуючого елемента з основним стабілізатором β -Ті — молібденом. Таким чином формула Бані має такий вигляд:

$$(\text{MoE})_B = 1,0 \text{ Mo} + 0,67 \text{ V} + 0,44 \text{ W} + 0,28 \text{ Nb} + 0,22 \text{ Ta} + 2,9 \text{ Fe} + 1,6 \text{ Cr} + 0,77 \text{ Cu} + 1,11 \text{ Ni} + 1,43 \text{ Co} + 1,54 \text{ Mn} + 0 \text{ Sn} + 0 \text{ Zr} - 1,0 \text{ Al} (\%, \text{ мас.}) [8].$$

У цій формулі коефіцієнт кожного елемента визначає його здатність стабілізувати β -фазу в порівнянні з Мо. Значення коефіцієнта для кожного елемента дорівнює співвідношенню критичної концентрації (β_c) цього елемента до критичної концентрації для Мо, де β_c — це мінімальна кількість легуючого елемента, необхідна для формування β -фази. Експериментально визначено, що β_c для Мо складає 10 %, мас. [9].

Інша теорія, запропонована Чжоу дещо відрізняється від попередньої, при цьому сума β_c для Мо складає 11 %, мас:

$$(\text{MoE})_Z = 1,0 \text{ Mo} + 0,74 \text{ V} + 0,50 \text{ W} + 0,39 \text{ Nb} + 0,28 \text{ Ta} + 2,2 \text{ Fe} + 1,69 \text{ Cr} + 0,85 \text{ Cu} + 1,22 \text{ Ni} + 1,57 \text{ Co} + 1,69 \text{ Mn} + 0 \text{ Sn} + 0 \text{ Zr} - 1,0 \text{ Al} (\%, \text{ мас.}) [11].$$

На відміну від попередніх двох рівнянь, запропонованих Бані та Чжоу, рівняння з Вангом поєднує як експериментальні дані, так і дані взяті з діаграм фазових станів, а також враховує такий елемент, як Si і має вигляд:

$$(\text{MoE})_W = 1,0 \text{ Mo} + 1,25 \text{ V} + 0,59 \text{ W} + 0,28 \text{ Nb} + 0,22 \text{ Ta} + 1,93 \text{ Fe} + 1,84 \text{ Cr} + 1,5 \text{ Cu} + 2,46 \text{ Ni} + 2,67 \text{ Co} + 2,26 \text{ Mn} + 3,01 \text{ Si} + 0,3 \text{ Sn} + 0,47 \text{ Zr} - 1,47 \text{ Al} (\%, \text{ мас.}) [12].$$

Згідно висунутих теорій, більшість легуючих елементів позитивно впливають на стабільність β -фази, однак алюміній (Al) є єдиним дестабілізатором, маючи негативний коефіцієнт (-1.0). Олово (Sn) та цирконій (Zr) вважаються нейтральними елементами, оскільки їх коефіцієнти дорівнюють нулю. У бінарних системах Ti-Sn, Ti-Zr, Ti-Si та Ti-Al β -фаза не утворюється, оскільки ці елементи мають слабкий або навіть негативний вплив на стабільність

β -фази. В таблиці 1.1 представлені (МоЕ) коефіцієнти легуючих елементів згідно формул Бані [9] та Чжоу [11].

Таблиця 1.1 - Молибденові еквівалентні (МоЕ) коефіцієнти легуючих елементів [12]

Елементи β стабілізаторів	(МоЕ) _В коефіцієнт	(МоЕ) _З коефіцієнт	Спеціальні точки в двокомпонентних фазових діаграмах з титаном
1	2	3	4
Mo	1.0	1.0	Монотектоїд при 695 °С
V	0.67	0.74	Монотектоїд при 675 °С
W	0.44	0.50	Монотектоїд при 740 °С
Nb	0.28	0.39	—
Ta	0.22	0.28	—
Fe	2.9	2.20	Евтектоїд при 595 °С
Cr	1.6	1.69	Евтектоїд при 667 °С
Cu	0.77	0.85	Евтектоїд при 790 °С
Ni	1.11	1.22	Евтектоїд при 765 °С
Co	1.43	1.57	Евтектоїд при 685 °С
Mn	1.54	1.69	Евтектоїд при 550 °С
Si	—	—	Евтектоїд при 865 °С
Sn	0	0	Конгруентний при 842 °С
Zr	0	0	Конгруентний при 605 °С
Al	-1	-1	Перитектоїд при 1285 °С

Автори роботи [12] досліджують вплив легуючих елементів на стабільність β -фази за допомогою фазових діаграм бінарних систем Ti-M. Зокрема, у бінарній фазовій діаграмі Ti-Mo, монотектоїдна точка знаходиться при вмісті молибдену 12 %, ат., що свідчить про максимальну стабільність β -фази.

Додавання Мо розширює область β -фази, що підкреслює його стабілізуючий ефект.

Нахил граничної лінії $[\beta/(\alpha + \beta)]$ від чистого титану до монотектоїдної точки (рис. 1.2) вказує на здатність легуючого елемента стабілізувати β -фазу, крутіший нахил свідчить про більшу здатність елемента стабілізувати β -фазу. Коефіцієнт $(MoE)_Q$ визначається на основі співвідношення нахилів граничних ліній для різних елементів щодо Ti-Mo, що дозволяє оцінити їх здатність до стабілізації β -фази.

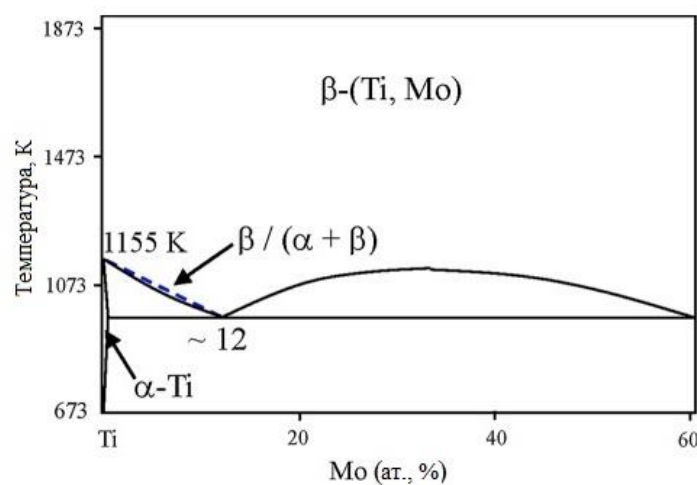


Рисунок 1.2 - Фрагмент фазової діаграми системи Ti-Mo [12]

Лінія граничної області $[\beta/(\alpha + \beta)]$ на рисунку 1.2 показує різке зниження, нахил якої (пунктирна лінія) використовується для оцінки здатності Мо стабілізувати β -фазу.

Використовуючи співвідношення нахилів граничних ліній ($\beta/(\alpha + \beta)$) у бінарних фазових діаграмах авторами роботи [12], було отримано наступний вираз для розрахунку молібденового еквіваленту $(MoE)_Q$:

$$(MoE)_Q = 1,0 Mo + 1,25 V + 0,59 W + 0,28 Nb + 0,22 Ta + 1,93 Fe + 1,84 Cr + 1,50 Cu + 2,46 Ni + 2,67 Co + 2,26 Mn + 0,30 Sn + 0,47 Zr + 3,01 Si - 1,47 Al$$

(%, мас.) [12].

Згідно з дослідженнями Бані та Чжоу [8, 11], елементи Fe, Cr, Cu, Ni, Co та Mn утворюють евтектоїдні репкції з титаном, що відображено у відповідних бінарних діаграмах стану. Розраховані за методикою авторів коефіцієнти молібденового еквіваленту (МоЕ) для цих елементів перевищують одиницю, що свідчить про їхню значно більшу здатність стабілізувати β -фазу порівняно з монотектоїдними елементами, такими як Mo, W і V (табл. 1.1).

Однак евтектоїдні сплави більш схильні до фазової декомпозиції через сильнішу взаємодію між евтектоїдними елементами та Ti, тому їхня концентрація в β -Ti сплавах зазвичай обмежена. Кремній (Si) також має евтектоїдну реакцію з титаном, його коефіцієнт (МоЕ)_Q становить 0,99 %, ат. або 3,01 % мас. [12].

В роботі [13] досліджувались економнолеговані псевдо- β -сплав Ti–2,8Al–5,1Mo–4,9Fe та псевдо- α -сплав Ti–1,5Fe–0,4O, отриманих електронно-променевим плавленням (ЕПП). Сплави характеризуються підвищеною економічністю завдяки зниженому вмісту легуючих елементів, зокрема алюмінію і молібдену, при збереженні механічних властивостей, необхідних для застосування у конструкційних матеріалах.

Для псевдо- α -сплав Ti–1,5Fe–0,4O після прокату була отримана однорідна пластинчаста структура α -фази, з β -фазою, що розташовувалася в проміжках між пластинами. Цей сплав показав міцність на рівні 730 МПа та відмінні показники ударної в'язкості (39 Дж/см²) і відносного подовження (13,7 %), що свідчить про його високу пластичність і стійкість до крихкого руйнування.

Псевдо- β -сплав Ti–2,8Al–5,1Mo–4,9Fe в стані після прокату мав структуру, яка складалася з β -зерен з дисперсними частинками α -фази. Міцність цього сплаву досягала 1015 МПа, однак його ударна в'язкість була значно нижчою (3–4 Дж/см²), як і відносне подовження (1,9 %). Однією з причин низьких показників пластичності було виділення інтерметалідних частинок титану на основі заліза,

як у межах зерен, так і в міжзернових проміжках через підвищений вміст Fe ($> 4,5 \%$).

Ці результати вказують на те, що псевдо- β -сплави з високим вмістом заліза мають тенденцію до крихкого руйнування через утворення інтерметалідних фаз, що підтверджується дослідженнями сплавів на основі титану, в яких також використовуються легувальні елементи з підвищеною температурною стабільністю, такі як TiC, TiB₂, а також інтерметаліди на основі TiAl, Ti₃Al і Ti₅Si₃ [14].

1.2 Металоматричні композиційні матеріали та їх класифікація

Композиційні матеріали (КМ) — це багатокомпонентні гетерофазні матеріали, які складаються з полімерної, металевої, керамічної або інших матриць, армованих наповнювачами, такими як волокна, ниткоподібні кристали, тонкодисперсні частинки тощо. Металоматричні композитні матеріали (МКМ) є різновидом композиційних матеріалів, де металевою основою (матрицею) служить металева фаза, посилена наповнювачами у вигляді волокон, кристалоподібних включень, дрібнодисперсних частинок та інших елементів.

Композиційні матеріали з металевою матрицею (КММ) широко використовуються в різних галузях, таких як аерокосмічна, автомобільна та інші конструкційні застосування, завдяки їхнім видатним властивостям, зокрема низькій щільності, низькому коефіцієнту теплового розширення, високій теплопровідності, жорсткості, міцності та зносостійкості [15].

Матриця надає необхідну форму виробу, впливає на формування властивостей композиційного матеріалу, захищає армуючу фазу від механічних пошкоджень та інших впливів середовища. Властивості матриці визначають технологічні параметри процесу отримання композитів і їх експлуатаційні властивості. Армуючі компоненти повинні бути рівномірно розподілені в матриці. Вони, як правило, мають високу міцність, твердість і модуль пружності

і за цими показниками значно перевершують матрицю. Як армуючі компоненти використовують метали, інтерметаліди, оксиди, нітриди, карбіди та інші сполуки, які суттєво відрізняються від матриці за фізико-хімічними та механічними властивостями. Шляхом підбору складу і властивостей наповнювача і матриці, їх співвідношення, орієнтації наповнювача можна отримати матеріали з необхідним поєднанням експлуатаційних і технологічних властивостей. Характерною особливістю композиційних матеріалів як можливість об'єднання корисних властивостей окремих компонентів, так і прояв ними нових властивостей, відмінних від властивостей компонентів [16, 17].

Згідно з сучасними уявленнями, композиційні матеріали повинні мати такі характеристики [18]:

- 1) матеріал має складатися з двох або більше різнорідних складових з чіткою межею між фазами;
- 2) матеріал повинен володіти властивостями, які не зустрічаються у жодного з його компонентів окремо;
- 3) властивості композиційного матеріалу визначаються кожним з компонентів, які повинні бути присутніми в матеріалі в значних кількостях;
- 4) склад, форма та розподіл компонентів у композиційному матеріалі проектується заздалегідь;
- 5) композиційний матеріал не однорідний в мікромасштабі, але однорідний макроскопічно.

Існує велика кількість класифікацій композиційних матеріалів, що ґрунтуються на типі матриці, природі компонентів, розмірах фазових включень, методах виготовлення тощо.

Залежно від морфології армуючих фаз композиційні матеріали можна розділити на:

- 1) дисперсно-зміцнені - армовані частинками різної дисперсності, безладно розподіленими в матриці;

2) волокнисті - армовані односпрямованим безперервними або короткими волокнами;

3) шаруваті - містять однаково орієнтовані зміцнюючі ламелі або стрічки.

За розподілом армуючих фаз або за схемою армування можна виділити композиційні матеріали з одноосьовим (односпрямованим), двохосьовим (площинним) і тривісним (об'ємним) армуванням.

За дисперсністю армуючих фаз композиційні матеріали підрозділяють на:

нанокомпозити — матеріали, в яких розмір армуючих частинок не перевищує 100 нанометрів. Завдяки своїм розмірам, ці матеріали демонструють унікальні властивості, такі як висока міцність, жорсткість та легкість;

субмікрокомпозити — характеризуються розміром армуючих частинок від 100 нанометрів до 1 мікрона. Типовими прикладами таких композитів є дисперсно-зміцнені сплави, де дрібні частинки одного металу розподілені в матриці іншого;

мікрокомпозити — в цих матеріалах розмір армуючих елементів коливається від 1 до 100 мікрон. Часто використовують волокна вуглецю або карбїду кремнію для армування;

макрокомпозити — це матеріали, в яких розмір армуючих елементів перевищує 100 мікрон. Типовим прикладом є композити з мідної матриці, армовані сталевими гранулами.

За граничної температури експлуатації і в залежності від матеріалу матриці композиційні матеріали ділять на наступні групи [19]:

1) композиційні матеріали з полімерною матрицею (до 150 °С);

2) металеві композиційні матеріали з інтервалом роботи від кріогенних температур до 450 °С для металевих матриць з низькою температурою плавлення (Al, Mg) і до 1000 °С для металевих матриць з високою температурою плавлення (Ni, Cr, Ti);

3) композиційні матеріали зі скляною і склокерамічною матрицею (до 900 °С в залежності від типу армуючого наповнювача);

4) композиційні матеріали з керамічною матрицею (понад 1000 °C).

Композиційні матеріали з металевою матрицею (МКМ) в порівнянні з композитами на базі полімерних, керамічних і інших матриць мають ряд переваг, які дуже важливі при використанні їх в якості функціональних і конструкційних матеріалів завдяки комбінації наступних властивостей: високої міцності; високого модуля пружності; високої ударної в'язкості; малої чутливості до змін температури або тепловим ударам; високої поверхневої стійкості і малої чутливості до поверхневих дефектів; високої електропровідності і теплопровідності, а також хорошої технологічності при конструюванні, виробництві, обробці тиском і формозміні, з'єднанні і остаточної механічної обробки [20].

1.2.1 Основні методи виготовлення композитів з металевою матрицею

Залежно від стану матриці в процесі отримання композиційного матеріалу розрізняють композити, отримані рідкофазними і твердофазними методами. До рідкофазних методів відносять просочення порошкових пресформ матричними розплавами і різні ливарно-металургійні методи приготування сплавів, а також спрямовану кристалізацію розплавів евтектичних систем. До твердофазних відносять методи, засновані на процесах порошкової металургії, такі як пресування, екструзія, ущільнення вибухом, дифузійне зварювання і т.д. рідкофазні процеси отримання композиційних матеріалів і виробів з них становлять найбільший інтерес, оскільки вони мають значні переваги: універсальність, економічність, технологічність виробництва, можливість металургійної обробки в процесі приготування сплаву, хороша адаптованість до промислових умов. Ливарні технології дозволяють отримувати заготовки практично будь-якої форми з мінімальними припущеннями на механічну обробку, що зменшує витрату матеріалів і знижує собівартість виробів [21].

При виборі металу (сплаву) для матриці важливе значенням є те, що при навантаженні два компоненти працюють як одне ціле. В більшості випадків метал матриці передає навантаження на більш міцні армуючі елементи які у свою чергу досить крихкі, тому матричний матеріал повинен мати високі показники пластичності. Вибір відповідних матричних металів (сплавів) в основному визначається передбачуванним застосуванням композиційного матеріалу і вже до даного матеріалу підбираються відповідні зміцнюючі частинки.

Розроблені до теперішнього часу рідкофазні методи отримання композиційних матеріалів передбачають введення готових армуючих частинок в матричний розплав або їх синтез безпосередньо в розплаві. Існує запропонована авторами [22, 23, 24] класифікація рідкофазних методів отримання композиційних матеріалів за принципом реалізації схеми армування (на прикладі алюмоматричних композиційних матеріалів). Таким чином, рідкофазні методи отримання алюмоматричних КМ поділяються:

1) методи екзогенного армування, до якого відносяться механічне замішування, ультразвукове замішування, інжекція струменю інертного газу, плазмова інжекція, просочення порошків матричним розплавом (просочення у вакуумі, вільне просочування і просочування під тиском);

2) методи ендогенного армування: замішування в розплав реакційно-активних порошків, замішування в розплав солей, продування розплаву активним газом, спрямована кристалізація евтектичних розплавів, реакційна інфільтрація, введення в розплав пресованих брикетів із порошкових композиційних сумішей;

3) змішані методи екзогенного і ендогенного армування: введення порошкових брикетів і просочення порошкових брикетів.

Незважаючи на широке поширення рідкофазних методів екзогенного армування для отримання КМ, вони мають ряд серйозних недоліків, зокрема підвищену окисленість матричних сплавів в процесах замішування армуючих частинок, неконтрольоване замішування в розплав газів і неметалевих включень,

низький адгезійний зв'язок на міжфазних границях. Частково усунути ці недоліки можливо за рахунок використання рафінуючої обробки розплавів і накладення тиску при кристалізації. Однак для більш ефективного вирішення зазначених проблем технологічного характеру при отриманні композиційних матеріалів потрібні розробка і освоєння нових підходів до армуванню металевих матриць, що дозволяють підвищити якість одержуваних матеріалів і рівень властивостей литих виробів.

Методи ендогенного армування (in-situ-процес) передбачають формування нових армуючих фаз в результаті контрольованих екзотермічних реакцій між компонентами композиційних матеріалів безпосередньо при їх приготуванні або при подальшій термічній або термомеханічній обробці заготовок, що забезпечує додаткове зміцнення матеріалу за рахунок виділення нових фаз з пересичених твердих розчинів при кристалізації. КМ отримані в умовах in-situ-процесів, володіють підвищеною термодинамічною стабільністю і більш високою дисперсністю наповнювача, а також максимальним рівнем адгезійних зв'язків на поверхнях розділу матриці та армуючих компонентів завдяки близькій ґратковій відповідності контактуючих фаз, що в підсумку забезпечує досягнення більш високих механічних і експлуатаційних властивостей [25].

Технологічні прийоми, реалізовані в умовах in-situ процесів з використанням порошкових компонентів, засновані на явищі саморозповсюдженого високотемпературного синтезу (СВС) [26, 27].

В основі СВС-процесу лежить здатність високоекзотермічних реакцій до протікання в режимі самораспространення з утворенням кінцевого продукту в конденсованій фазі без участі газоподібних реагентів [28]. Важливо, що рідкофазний СВС-процес дозволяє вводити в матричний розплав вискодисперсні (в тому числі нанорозмірні) екзогенні армуючі частинки, введення яких методом механічного замішування важко або неможливо.

Основною проблемою при отриманні композиційних матеріалів рідкофазними методами [29] є забезпечення фізико-хімічної сумісності матриці

і армуючої фази. Оскільки композиційні матеріали являють собою гетерофазні системи з розвиненою мережею внутрішніх кордонів розділу фаз, приготування їх супроводжується активним протіканням таких процесів міжфазної взаємодії, як взаємна дифузія і хімічні реакції між матричним розплавом і армуючими частками. Для отримання якісних матеріалів необхідно обмежувати цю взаємодію, виключаючи можливу деградацію армуючої фази і, як наслідок, неможливість досягнення заданих експлуатаційних властивостей литих виробів.

Твердофазний метод [30] поєднання компонентів передбачає використання матеріалу матриці у вигляді листів, фольги, дроту або порошку. Композиційний матеріал отримують одним з наступних прийомів: дифузійним зварюванням під тиском; зварюванням вибухом; деформаційною обробкою під тиском; методами порошкової металургії.

Одним з найважливіших методів утворення МКМ в твердофазному стані є дифузійне зварювання. Суть процесу полягає у витримці притиснутих один до одного нагрітих до певної температури тіл. Температура нагрівання і зовнішній тиск повинні забезпечити ефективний розвиток дифузійних процесів (масоперенос з одного з'єднуваного тіла в інше).

Процес зварювання здійснюють переважно в вакуумі. Можливе зварювання в інертному середовищі, а іноді і на повітрі. Необхідною умовою для отримання МКМ методом дифузійного зварювання є використання пластичної матриці. Виконання цієї вимоги забезпечує можливість пластичної течії і заповнення простору між елементами зміцнюючого волокна.

В якості металевої матриці зазвичай використовується металева фольга з пластичного металевих матеріалів. Зміцнювачем в МКМ служать металеві волокна, дроти, ниткоподібні кристали, також можливе використання зміцнювача у вигляді сіток, тканин джгутів. Волокна поміщають у фольгу або наноситься відповідні покриття (переважно використовується плазмове напилення) із заздалегідь зазначеною орієнтацією. Всі компоненти у готовому вигляді піддаються гарячому пресуванню і дифузійному зварюванню [31]. В

наслідок відносно низьких температур тиск, який використовується для посилення дифузійного з'єднання може спричиняти пошкодження. Переважно, даний метод застовується з використанням в якості армування ниток карбїду бору та карбїду кремнію, покритих нержавіючою сталлю і матричним матеріалом таким, як алюміній та титанові сплави [32]. Однак це є одним із найдорожчих способів виготовлення металоматричних композиційних матеріалів [33].

Технології порошкової металургії (ПМ) є найбільш часто використовуваними методами для виготовлення металоматричних композитів [34-36]. Порошкова металургія дозволяє використовувати як волокна, так і дисперсні частинки у вигляді зміцнюючих елементів. Для виготовлення композитів створені суміші піддають гарячому пресуванні і спіканні після чого проводять додаткові операції порошкової металургії такі як: екструзію, прокатку, кування та інші) [37].

Перевагами методу ПМ є можливість використання в якості матриці важкодеформуємих металів, сплавів, з'єднань, досягнення високих концентрацій армуючої фази, забезпечення в разі необхідності поєднання армування з дисперсним зміцненням, використання обладнання, істотно не відрізняється від зазвичай використовуваного в порошкової металургії. Недоліки - нерівномірність розподілу коротких волокон за обсягом виробу через зкомкування в ході перемішування шихти з волокнами, можливість пошкодження крихких волокон при змішуванні, ущільненні або деформації МКМ, підвищений вміст оксидів і інших домішок через розвинену поверхню матричних порошків.

1.3 Металоматричні композити на основі титанових сплавів

Металоматричні композити на основі титанових сплавів останнім часом знаходять все більш широке застосування в якості конструкційних і

функціональних матеріалів в авіаційній та аерокосмічній техніці, хімічному, транспортному та енергетичному машинобудуванні завдяки їх унікальним фізико-механічним та експлуатаційним властивостям [38].

Розширення області застосування титанових сплавів за рахунок підвищення їх жароміцності і міцності при збереженні достатнього рівня пластичності стало можливим завдяки:

- комплексному легуванню титанових сплавів, яке забезпечує отримання однорідного твердорозчинного зміцнення;
- зміні морфології структури на всіх етапах її формування за допомогою мікролегування;
- твердорозчинному, дисперсійному, інтерметалідному механізму зміцнення;
- текстурному зміцненню і формуванню покращеного комплексу механічних властивостей [39]

В останні роки більш широкого розповсюдження набувають економнолеговані титанові сплави, в яких вміст дорогих легувальних елементів замінено дешевими. Так, до таких елементів відносяться вищезазначені домішки титану, такі як кисень, вуглець, залізо, мідь і нікель. Одним із основних є елемент втілення – кисень, із збільшенням концентрації якого α -фаза титану значно зміцнюється. Губчатий титан, який є основою титанових сплавів, має концентрації кисню в межах 0,05...0,08 %. Із збільшенням кількості кисню змінюється межа плинності. В комерційних сплавах титану вміст кисню варіюється від 0,08 % до 0,20 % (мас.) в залежності від типу сплаву [40]. Застосування вуглецю як легувального елементу має свої недоліки і призводить до ряду технологічних труднощів, таких як нерівномірне розподілення кисню в об'єму матеріалу, а також зниженню пластичності. Одним із методів вирішення цього питання є штучне збільшення кисню безпосередньо в губчатому титані, що є достатньо непростим завданням [41].

Ще одним напрямом зміцнення матеріалів на основі титану є введення дисперсних включень тугоплавких сполук, що мають підвищену міцність при високих температурах. Залежно від морфології фаз армування, титаноматричні композити (ТМК) поділяються на безперервно армовані та дискретно армовані ТМК [42]. На рисунку 1.3 представлена схема ТМК згідно типу використовуваного армування.

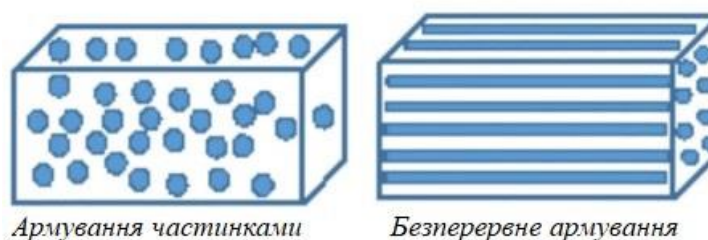


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення типу армування

Попередні спроби виробництва титаноматричних композитів використовували борні волокна, покриті карбідом кремнію (SiC), відомі як волокна Боросік [43, 44, 45]. Проте через високу вартість цих волокон їх використання було припинено. Найбільш поширеним і широко застосовуваним армувальним матеріалом у ТМК стали волокна SiC діаметром від 100 до 142 мкм, які забезпечують оптимальні динамічні властивості [46]. Перші волокна SCS-6, виготовлені компанією Textron у США, мали сердечник із вуглеця. Другі - відомі як Sigma, були розроблені компанією British Petroleum і вироблялися у Великобританії агенцією Defence Evaluation and Research Agency (DERA), а також у США компанією ARC (Trimarc) [47, 48]. У 1980-х і на початку 1990-х років титанові композити, армовані волокнами SiC, отримали значний поштовх у розвитку завдяки дослідженням, спонсорованим NASA та GE Aerospace, що підтвердили перспективність використання таких композитів у аерокосмічній галузі [49].

Особливий інтерес представляють титаноматричні композити, армовані волокнами карбіду кремнію (SiC) розташованими у певній орієнтації. Такі

матеріали демонструють підвищені питому міцність та твердість, а також покращені експлуатаційні характеристики при підвищених температурах. Зокрема, в роботі [50] було проведено випробування титанових композитів, армованих сігма-волокном, за методом Шарпі з використанням Timetal 834 (Ti-5,8Al-4,0Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,5Mo-0,35Si-0,06C) і Ti-6Al-4V, а також SM1240 (TiBx/вуглецеве покриття) та SM1140+ (вуглецеве покриття) SiC волокна. Показано, що при температурі нижче 200 °C сплав Timetal 834/SM1140+ при температурах нижче 200 °C схильний до утворення тріщин в матриці, що пов'язано з високим вмістом вуглецю та залишковими напруженнями. Це свідчить про слабкий зв'язок на межі розподілу фаз у даному композитному матеріалі, що є причиною міжфазного руйнування. Також було встановлено, що композит Timetal 834/SM1240 має максимальну ударну міцність при температурах, характерних для роботи компонентів компресора газової турбіни. У той же час, композит Ti-6Al-4V/SM1140+ показав більш стабільні характеристики ударної міцності, що перевищували інші титаноматричні композити. Було встановлено, що при температурах нижче 200 °C сплав Ti-6Al-4V має кращу міцність на згин, а при більш високих температурах, характерних для роботи газотурбінних компресорів, перевагу має сплав Timetal 834. Однак із часом інтерес до титанових композитів, армованих волокнами, поступово зменшився. Безперервно армовані ТМК є дорогими матеріалами через високу вартість волокон та обмежену формованість, а їхні властивості мають високу анізотропію.

Дискретно армовані ТМК є менш дорогими у виробництві та відзначаються відмінною ізотропією та високими механічними властивостями, що робить їх перспективними для подальших досліджень [42, 51].

Найчастіше як армуючі частинки використовують карбіди TiC, SiC, борида TiB₂ та інтерметалідні сполуки - Ti₃Al, TiAl, Ti₅Si₃ [52-55]. Серед них волокна TiBw вважаються одними з найбільш ідеальних для

дискретноармованих ТМК з авдяки високому модулю пружності, термодинамічній стабільності та сумісності з титановою матрицею [56-58].

Дослідження показали, що *in-situ* дискретно армовані ТМК, у яких армуючі частинки синтезуються безпосередньо під час хімічної реакції між титановою матрицею і компонентами наповнювача, мають кілька важливих переваг. Зокрема, вони забезпечують високу міцність міжфазного зчеплення, полегшують процес формування та забезпечують рівномірний розподіл армувальних частинок [59-61].

Серед найбільш використовуваних армуючих частинок є TiB і TiC [62, 63]. Крім них, у літературі також згадуються такі матеріали, як Si_3N_4 [64], нано- SiC [65], нано- Al_2O_3 [66] та вуглецеві нанотрубки [67]. Проте їхнє практичне застосування є обмеженим через різні фактори, зокрема, термодинамічну нестабільність при високих температурах (наприклад, розклад Si_3N_4 з утворенням титанових силіцидів) [68].

Автори роботи [69] проаналізували вплив *in-situ* TiB на мікроструктуру дискретно армованих титаноматричних композитів, встановивши, що втрата зношування композиту з 3 % мас. TiB_2 становить приблизно 50 % відносно зразка без армування. Автори роботи [70] запропонували нову модель, яка пояснює, як змінюється структура композиту Ti64/TiB_2 , отриманого за допомогою селективного лазерного плавлення. За цією моделлю, зміни в структурі відбуваються в результаті двох одночасних процесів: прямої хімічної реакції між компонентами композиту та утворення нових частинок речовини (осадження). У результаті міцність на стиск і розтяг композиту зросли на 36 % і 25 % відповідно порівняно з Ti64 -сплавом. Тим часом, мета багатьох досліджень полягає в оптимізації механічних властивостей дискретноармованих ТМК шляхом поєднання *in-situ* синтезу та подальшої термічної обробки. Так, у дослідженні Лі та ін. [71], титаноматричні композити, армовані частинками TiB , піддавалися термічній обробці при температурі 1050 °C протягом двох годин в атмосфері аргону, після чого повільно охолоджувалися в печі. В результаті такої обробки в

структурі матеріалу утворилися дисперсні вусики TiB та дрібні рівновісні зерна α -фази титану. Це призвело до значного підвищення міцності матеріалу до 1428 МПа та збільшення відносного подовження до руйнування до 43,6 %.

В таблиці 1.2 представлені фізико-механічні властивості різних армуючих матеріалів для дискретно армованих титаноматричних композитів, а також армовані волокнами титаноматричні композити (табл. 1.3).

Таблиця 1.2 - Фізико-механічні властивості дискретно армованих титаноматричних композитів [49]

Армувальні матеріали	Температура плавлення, °C	Щільність (г/см ³)	Модуль пружності (ГПа)	Коефіцієнт теплового розширення ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)
1	2	3	4	5
TiB	2200	4,50	425–480	8.60
TiC	3160	4,99	440	6.52–7.15 (25–500 °C)
TiN	3290	3,97	420	8.30
SiC	2697	3,19	430	4.63 (25–500 °C)
TiB ₂	2980	4,52	500	4.60–8.10
Графен	~3852	2,00	~1000	–
Вуглецеві нанотрубки (CNTs)	~3379	1,70–2,00	~1000	–
B ₄ C	2447	2,51	445	4.78 (25–500 °C)
La ₂ O ₃	2217	6,51	–	5.8–12.1 (100–1000 °C)

Таблиця 1.3 - Фізико-механічні властивості для армованих волокнами титаноматричних композитів [49]

Тип	Назва	Виробник	Діаметр (μm)	Межа міцності на розтяг (ГПа)	Модуль пружності (ГПа)
SiC	SM 1140+	DERA-Sigma	106	3,4	400
SiC	SCS-6	Textron	140	4,0	400
SiC	SCS-Ultra	Textron	140	6,2	420
SiC	Trimarc	ARC	125	3,5	410
Al ₂ O ₃	Sapphire	Saphikon Inc.	120	3,4	410

Незважаючи на відносну простоту виготовлення, широке впровадження дискретно армованих ТМК стримується рядом факторів. Одним з ключових є потенційна нестабільність властивостей через взаємодію між титановою матрицею та дисперсними частинками тугоплавких сполук, особливо при високих температурах. Ця взаємодія може призводити до зміни фазового складу, утворення нових сполук та, як наслідок, деградації механічних властивостей.

Відповідно до тенденції багатокomпонентного легування деякі сучасні титанові сплави містять у своєму складі до 10 елементів. Наприклад, у дослідженні [72] автори успішно розробили композитний матеріал на основі матриці Ti64, армований частинками TiC, стержнями Ti_3SiC_3 і ультратонкими голками Ti_5Si_3 . Результати показали, що завдяки використанню більших за розміром матричних порошків, менших за розміром армувальних порошків, низькоенергетичного фрезерування та гарячого пресування із in-situ реакцією, вдалося досягти контрольованого розподілу армувальних частинок. У порівнянні з монолітним сплавом Ti64, композити $(TiC + Ti_3SiC_3 + Ti_5Si_3)/Ti64$ показали краще поєднання міцності та пластичності; зокрема, композити з 5,0 % об'ємної частки армувань, виготовлені з використанням SiC розміром 0,5 мкм, мають межу міцності на розтяг ~ 1171 МПа та відносне подовження - 5,3 %.

Однак, збільшення кількості легуючих елементів може призвести до зниження температури плавлення, підвищення щільності та ускладнення технологічних процесів.

В останній час активізуються дослідження в галузі створення сплавів здатних зміцнюватися за рахунок третьої фази на основі хімічних з'єднань, тобто сплавів з інтерметалідним зміцнення (фаза, яка кристалізується з утворенням структури, відмінної від структури складових її компонентів) [73]. Матеріали з інтерметалідним з'єднанням повинні задовольняти таким вимогам:

- достатньо велика розчинність в розплаві титану і мала розчинність в (десяті частини %) твердому стані;
- низький коефіцієнт дифузії в температурному діапазоні 300 – 1000 °C;

- здатність утворювати термодинамічно стійкі з'єднання та ін.

Проте недоліком цього методу є розчинення інтерметалідів дисперсної фази, що призводить до підвищення температури вище лінії обмеженої розчинності.

1.4 Методи порошкової металургії отримання композиційних матеріалів на основі титану

Титанові сплави володіють унікальною комбінацією високих властивостей міцності, малої щільністю і корозійною стійкістю, що робить їх привабливими для різних областей застосування. Однак, відносно висока вартість цих матеріалів обмежує їх використання, головним чином, авіакосмічною промисловістю і медициною. Основним напрямком розвитку титанової науки сьогодні є розширення області застосування титану шляхом розробок нових економічних технологій, що забезпечують значне зниження вартості як самого металу, так і виробів з нього в порівнянні з вже існуючими підходами. [74].

В сучасній традиційній металургії титану також були виявлено деякі проблеми, основна - низький вихід придатних при виробництві виробів і пов'язані з цим труднощі при переробці і регенерації відходів. Ці проблеми успішно вирішуються методами порошкової металургії (ПМ). Так, при обробці виготовлених ПМ деталей і заготовок відходи металу в стружку складають 10-25 % в порівнянні з 60-80 і навіть 90 % при обробці компактного металу. Використання методів ПМ дозволяє значно поліпшити економічні показники металургії титану і розширити області його застосування [75].

Таким чином, на сьогоднішній день актуальні завдання порошкової металургії титану є такими:

- отримання нових матеріалів для екстремальних умов експлуатації (високі і низькі температури, агресивні середовища);

- виявлення механізмів формування необхідних типів структур високонерівновісних титанових порошкових матеріалів на різних масштабних рівнях, що визначають в кінцевому результаті новий рівень фізико-механічних властивостей;
- розробка умов консолідації, що забезпечують збереження нано- і мікрокристалічної структури в кінцевому продукті [76].

На рисунку 1.4 представлені основні технологічні схеми, які використовуються при розробці і виробництві титанових матеріалів і виробів з них. Методами додаткової обробки спечених матеріалів є: інтенсивна пластична деформація; хіміко-термічна обробка, лазерна термічна обробка, лазерне легування.

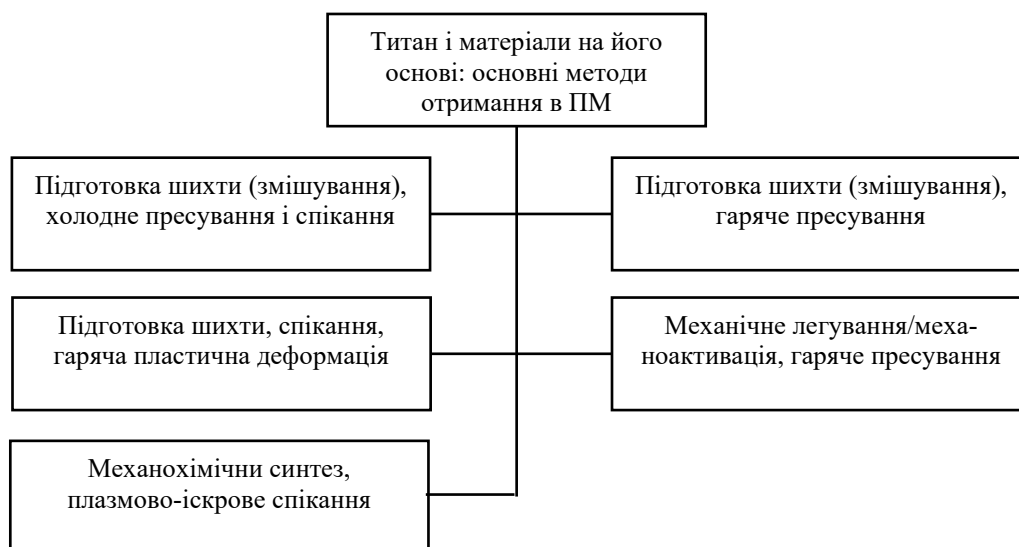


Рисунок 1.4 – Основні технології отримання титанових матеріалів [76]

Найбільш простим і легко здійсненним на виробництві методом виготовлення виробів з порошків є холодне компактування заготовок з їх подальшим спіканням [77]. Однак використання даного методу, наприклад, для виробництва виробів з порошків високоміцних сплавів титану зі сферичною формою частинок, має ряд недоліків. Оскільки одержувані брикети мають невисоку сиру міцність і руйнуються по межах частинок порошку або не компактуються [77]. Створення композитного матеріалу (механічної суміші), за

допомогою підшихтовки додаткових компонентів, дозволяє підвищити здатність консолідації частинок і тим самим підвищити формуємість.

Для отримання порошкової суміші, що є вихідним матеріалом для компактування застосовують механічне змішування компонентів. Механічне змішування та спільне розмелювання порошків – методи, що найчастіше використовують при підготовці шихти. В залежності від виду порошків, процес змішування може тривати як декілька хвилин, так і декілька годин. Розмел та змішування відбувається у спеціально розроблених для цього кульових, планетарних, вібраційних млинах, аттріторах та ін. Спільний розмел різних порошків може супроводжуватися хімічними реакціями, оскільки у процесі частки порошку отримують досить великий запас внутрішньої енергії через накопичення значної кількості дислокацій на поверхні у результаті деформування [78].

Останнім часом метод механічного легування набуває все більшої популярності для приготування вихідної шихти порошкових титанових сплавів. Цей метод дозволяє отримувати набагато дрібніші частинки у металевій матриці порівняно зі стандартними технологіями порошкової металургії. Процес реалізується при високошвидкісній обробці елементарних порошків або порошків простих сплавів в розмельних апаратах високої питомої потужності. На мікрорівні механічне легування супроводжується двома основними процесами: холодним зварюванням та фрагментацією порошкових частинок (рис. 1.5) [79]. Ці процеси призводять до утворення ультратонкої структури матеріалу і забезпечують високу однорідність розподілу компонентів [80].

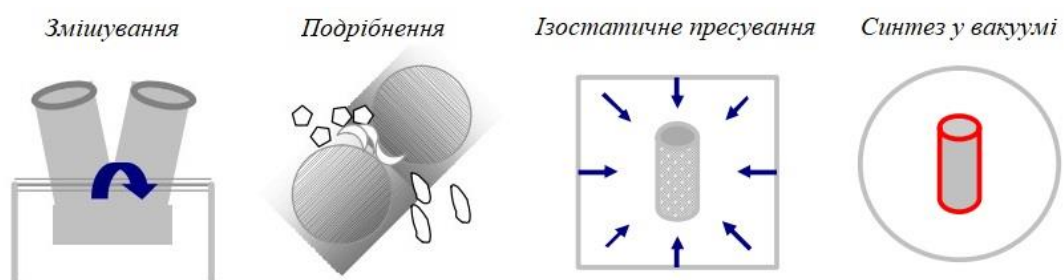


Рисунок 1.5 - Схема процесу механічного легування [83]

Обробка металевих і керамічних порошків в високоенергетичних апаратах дозволяє досягти чотирьох взаємо-пов'язаних ефектів - диспергування, активації поверхні, механічного утворення сплавів, механохімічного утворення з'єднань, поява яких абсолютно неможлива в реакціях, викликаних, наприклад, тільки температурним фактором [81].

Наприклад, методом механоактивації титанової губки в спеціально сконструйованій високоенергетичній млині - атриторі з подальшим холодним пресуванням і спіканням при 1300 °С отримано нелегований матеріал (аналог ВТ1) з відносною щільністю 0,95. Отриманий ВТ1 володіє межею міцності $\sigma_b = 660 \dots 720$ МПа (в 1,5 рази вище, ніж у литого аналога), відносним подовженням 4-11%, межею втомної міцності при випробуваннях на вигин з крученням $\sigma_a = 475$ МПа на базі випробувань 10^5 циклів і $\sigma_a = 320$ МПа на базі $3 \cdot 10^6$ циклів (вище, ніж у литого аналога і на рівні литого деформованого матеріалу) [77].

Також, автором роботи [82] було вивчено вплив механічного легування елементарних порошків суміші Ti – 50 Al (% , мас.). Механічне легування проводили протягом 30 хв. у вакуумному атриторі. Співвідношення маси розмельних тіл до матеріалу, що оброблюється 28:1, швидкість обертання 573 хв⁻¹. Дослідження за допомогою оптичної мікроскопії і рентгенофазового аналізу показали, що на першому етапі механічного легування відбувається «налипання» алюмінію на титанові частинки, а фазовий склад відповідає α -Ti і Al. Через 20 хв після чергування руйнування частинок і їх сварки спостерігається інтенсивний розмел порошку, збільшується доля дрібної фракції і з'являються сліди γ -TiAl і α_2 -Ti₃Al. Тридцяти хвилинне механічне легування дозволило отримати двох фазні ($\gamma + \alpha_2$) порошкові інтерметалідні композиції.

Спікання є традиційним методом отримання композитів у порошковій металургії, метою якого є утворення металевого контакту між частками. Одним з важливих чинників, що визначає якість виробів, виготовлених з порошків, є стан поверхні частинок перед компактуванням [84]. Спікання сформованих заготовок проводиться у вакуумі при залишковому тиску $< 0,133$ Па або в

середовищі інертного газу (аргону). Спікання у високому вакуумі дозволяє повніше видалити з титану домішки і захистити метал від впливу кисню та азоту. Зразки, спечені в атмосфері аргону, мають знижені механічні властивості. Для досягнення задовільних механічних властивостей, потрібна ретельна очистка та сушка аргону.

Оптимальну температуру і тривалість процесу спікання визначають з урахуванням типу виробів (пористі або компактні), хімічного і гранулометричного складу вихідних порошків титану [83]. У загальному випадку температура спікання пористих матеріалів не перевищує 900 - 1000 °С; високощільні конструкційні вироби спікають при 1200 – 1300 °С. Великий вплив на усадку при спіканні титанових матеріалів має тип, крупність, питома поверхня і форма частинок вихідних порошків. завдяки контрольованій мікроструктурі, яка залежить від якості вихідного порошку. Спечений матеріал зазвичай має гарні механічні властивості завдяки контрольованій мікроструктурі, яка залежить від якості вихідного порошку. Однак через особливості процесу спікання часто залишається певна кількість залишкової пористості. Для покращення консолідації матеріалу та усунення пористості необхідна післяобробка, зокрема гаряче ізостатичне пресування (ГІП) [85, 86].

В роботах [87-88] було показано, що відносну густину порошкових титанових сплавів можна збільшити, використовуючи методи гарячої деформації і/або застосовуючи високочисті вихідні порошки, а це значно ускладнює технологію та підвищує вартість сплавів і виробів.

Додаткове застосування гарячого ізостатичного пресування (ГІП), дозволяє збільшити кінцеву густину матеріалу до 99,4 %. У процесі ГІП компоненти піддаються просоченню при високій температурі та тиску за допомогою інертних газів, що забезпечує механічне закриття залишкової пористості та покращення цілісності структури матеріалу [89]. Незважаючи на всі переваги, технологія гарячого ізостатичного пресування вимагає застосування спеціального дорогого обладнання. Основним компонентом

обладнання для ГП є судини високого тиску, в яких створюють тиск стисненого інертного газу або рідини, прикладеної безпосередньо до оброблюваного об'єкту, або до поверхонь капсули, наповненої порошком.

При виробництві виробів із титанових сплавів ГП є дорогим і малопродуктивним методом, тому при виробництві застосовують інші методи компактування. Серед яких можна виділити технології подвійного пресування/подвійного спікання, спікання при пропусканні електричного струму через порошкові пресовки, гарячу деформацію.

Найбільш широко використовуваними технологіями є електронно-променеве плавлення (EBM) [90] та селективне лазерне плавлення (SLM) [91]. У обох випадках композит створюється шляхом селективного плавлення тонких шарів порошку за допомогою лазера або електронного променя. Спікання при пропусканні електричного струму через заготовку дозволяє локально розплавити оксидні плівки по поверхні частинок в місцях їх взаємного контакту, що призводить до активізації процесів спікання, полегшуючи взаємну дифузію. У випадку електронно-променевого плавлення процес зазвичай проводиться у вакуумі, тоді як у випадку SLM 3D-друк проводиться в захисній атмосфері. Мікроструктура деталей, надрукованих на 3D-принтері, сильно залежить від параметрів друку та відрізняється для одного і того ж матеріалу, надрукованого за допомогою вищезгаданих технологій. Хоча адитивне виробництво революціонізує кастомізацію, воно може призвести до небажаних мікроструктур через швидке затвердіння, що впливає на механічні властивості та біосумісність [92-94].

Перспективними методами високотемпературної обробки порошкових титанових заготовок є методи гарячого пресування (екструзії) та гарячого штампування [95]. Гаряче штампування спечених заготовок є одним із ефективних методів для підвищення міцності та пластичності титанових матеріалів. При цьому суттєвий вплив на властивості матеріалу має температура штампування і ступінь попередньої деформації заготовок [96-98]. В роботі [99]

наведена технологія виготовлення композиційного матеріалу системи Ti-Be, що включає гаряче пресування суміші гранул сплавів Ti-6Al4V, Ti-6Al-6V-2Sn з гранулами берилію, подальшу екструзію і прокатку. В результаті було отримано матеріал з межею плинності 1300-1360 МПа. Автори роботи [100] провели аналіз процесу спікання двофазної системи порошок + основа, в результаті чого зробили висновок, що незалежно від часу спікання існує гранично досяжне значення залишкової пористості. Показано, що швидкість ущільнення при спіканні зменшується зі збільшенням вмісту основи. Встановлено, що практично безпористі матеріали можна отримати з використанням гарячого пресування, що реалізується після спікання спресованих заготовок.

На початковій стадії розробки технології виготовлення нових композитних матеріалів і виробів на їх основі повинно проводитися дослідження для визначення оптимального складу компонентів композитного матеріалу, що забезпечують баланс необхідних механічних характеристик виробів, і підбір раціональних режимів технологічних операцій з урахуванням економічної обґрунтованості.

1.5 Епоксиполімерні композити

В останні роки композиційні матеріали на основі полімерів (ПКМ) набувають все більшої популярності у сучасному машинобудуванні, стаючи перспективною альтернативою традиційним металевим сплавам. Їх унікальні властивості дозволяють забезпечити необхідний комплекс фізико-механічних характеристик, високу зносо- та корозійну стійкість, а також легкість відновлення поверхонь деталей механізмів і машин завдяки можливості застосування композиційних покриттів [111-114].

Серед композиційних полімерів одне з провідних місць займають полімерні композиційні матеріали на основі епоксидних сполук, яким крім вказаних властивостей, притаманні також хороша адгезія до металевої основи,

технологічність формування покриттів на довговимірні поверхні складного профілю, а також розвинута сировинна база, що робить їх привабливими для різних галузей промисловості [115-117].

Дослідження в області епоксиполімерних композитів із дисперсним наповнювачем важливо не лише з точки зору фундаментальних наукових відкриттів, але і для практичного впровадження цих матеріалів у широкому спектрі промислових та технічних застосувань. Так, наукові дослідження в галузі полімерних композитів на основі епоксидних сполук та їх захисних покриттів є одні з найбільш розповсюджених класів матеріалів, які продовжують активно розвиватись. Властивості таких композитів дозволяють їх успішно використовувати у виробництві лаків, клеїв, імпрегнантів, ливарних сполук та інших продуктів. Однак серед недоліків формування і використання епоксидних композитів слід віднести їх високий термічний коефіцієнт лінійного розширення стосовно металів та сплавів, значні залишкові напруження, які пришвидшують їх старіння, і порівняно високу вартість [118-120].

Однією з ключових переваг епоксидних матеріалів є їхня здатність до модифікації з метою покращення функціональних характеристик. Широко застосовуються фізико-хімічні методи зміни структури полімеру, які передбачають додавання різноманітних компонентів, таких як наповнювачі, пластифікатори, модифікатори чи поверхнево-активні речовини. Це дозволяє отримувати композити з необхідним набором експлуатаційних.

Полімерні матеріали, що містять дрібнодисперсні мінеральні чи полімерні наповнювачі, представляють собою типові гетерогенні системи з високорозвиненою поверхнею розділу фаз. Ця гетерогенність визначається наявністю дисперсної фази у полімерній матриці, а також відмінностями у структурі полімеру в поверхневих шарах і у об'ємі. Наповнення зв'язувача різними за формою і природою дрібнодисперсними частками є ефективним способом надання композитним матеріалам, а отже, і покриттям на їх основі передбачуваних технологічних та експлуатаційних властивостей [121].

Одним із поширених таких наповнювачів є вуглець та вуглецеві матеріали різної алотропічної модифікації: графіт, вуглецеві наночастинки, нанотрубки, фулерени, гексагональний графіт. Так у роботі авторів [122] досліджено коефіцієнти тертя, зношування, втрату маси та температуру в зоні контакту КМ на основі епоксидної смоли та графіту. Встановлено, що у порівнянні з традиційними наповнювачами епоксидні нанокompозити в цілому відрізнялися підвищеною зносостійкістю та міцнісними характеристиками.

Авторами [123] досліджено вплив графіту на фізико-механічні та трибологічні властивості армованих скловолокнами епоксидних композитів. В результаті експериментальних випробувань встановлено, що межа міцності і стабільність розмірів підвищуються зі збільшенням вмісту графіту.

Відомі десятки публікацій присвячених вивченню впливу хімічного складу, форми та розміру і масового вмісту дисперсних металевих та керамічних порошкових наповнювачів на основні структурні, фізико-механічні та триботехнічні властивості епоксікомпозитів. Одним із розповсюджених порошкових наповнювачам для полімерного композиту є оксид алюмінію (Al_2O_3) [124, 125]. Введення в якості наповнювача Al_2O_3 призводить до покращення теплопровідності, хімічної стійкості, твердості, зносостійкості, електричних характеристик пластиків на основі епоксидних та поліефірних смол [125]. В ряді публікацій наведені результати досліджень впливу на триботехнічні властивості полімерів дисперсних наповнювачів із порошків карбідів титану (TiC) [126], карбіду вольфраму (WC) титано-ніобієвого карбіду (Ta/NbC) [127].

В роботі [128] представлені дослідження дисперсно-наповнених композицій, особливо зносостійкого шару. Авторами було проведено дослідження впливу кількості і форми частинок дисперсної фази карбіду бору (B_4C), карбіду кремнію (SiC) і дибориду титан-хрому ((Ti,Cr)B_2) на тиксотропні властивості композитних складів. Наповнення епоксидної композиції цими частинками дозволяє отримати матеріал з підвищеними корозійними та зносостійкими властивостями.

Автори [126] показали, що введення до складу полімерної матриці частинок TiC підвищує міцність на вигин і ударну міцність нанокомпозитів. Крім того, наявність наночастинок TiC в епоксидній матриці сприяла значному зниженню коефіцієнта тертя та зносу композита. Прояв цих ефектів автори пояснюють дифузією наночастинок TiC в епоксидну матрицю в процесі виготовлення композита.

На сьогодні достатньо вивчений вплив дисперсних, дрібнодисперсних, волокнистих наповнювачів на властивості композитів та покриттів на їх основі, але водночас недостатньо інформації про вплив композиційного порошку, фазовий склад якого включає як відносно пластичну металеву матричну фазу, так і тверді високомодульні сполуки на властивості композитних матеріалів (КМ), особливо на процеси структуроутворення та взаємодії компонентів у наповнених системах.

Ще одним важливим аспектом є не лише активність наповнювача до зв'язувача, але і його вартість та доступність на території України. Використання таких добавок сприяє підвищенню надійності технологічного устаткування, а також зменшенню маси та вартості виробів. Крім того, це призводить до збільшення ресурсу роботи та покращення властивостей композитних матеріалів (КМ).

В роботах [121, 129] показано, що додавання невеликої кількості дисперсних частинок до епоксидної складової може значно змінити швидкість перебігу фізико-хімічних процесів під час формування структури матеріалу. Важливість керування процесами зшивання епоксидних композитів визначається не лише хімічними та фізичними характеристиками, але й вмістом та дисперсністю мінеральних частинок. Дослідження [123, 125, 129] підтверджує, що для покращення адгезійних властивостей доцільно вводити дрібнодисперсні частинки у зв'язувач (розмір 1...30 мкм). З іншого боку, для поліпшення когезійної міцності ефективним є використання крупнодисперсного

наповнювача (розмір 63...120 мкм) або введення у композит бідисперсних домішок.

У більшості наведених вище публікацій як наповнювачі полімерів використовували матеріали переважно монокомпонентного складу. Натомість у роботах [130, 131] представлено результати досліджень впливу комплексних багатокомпонентних наповнювачів на властивості епоксидних композитів.

Зокрема, автори роботи [130] продемонстрували, що раціональне поєднання волокнистого наповнювача (вовна, акриловий поліакрилонітрил та кашемір) з нанодисперсними наповнювачами (Si_3N_4 , AlF_3 , AlN і TiN) у складі епоксидної матриці забезпечує оптимальні показники зносостійкості. У роботі [131] показано позитивний вплив гібридного дисперсного наповнювача на основі ільменіту та діоксиду кремнію на механічні та триботехнічні властивості склопластикових епоксидних композитів.

1.6 Висновки та постановка завдань дослідження

Аналіз літературних джерел свідчить про значний потенціал титаноматричних композитів для застосування у різних галузях завдяки їх унікальному поєднанню високої питомої міцності, жорсткості, зносостійкості, термостійкості та корозійної стійкості, зумовленому поєднанням легкої титанової матриці з твердими армуючими елементами. В літературі детально розглянуті питання щодо впливу легувальних елементів на структуру та властивості α та β -титану. Зазначається, що на сьогодні розроблено значну кількість титаноматричних композитів з різними армуючими сполуками, такими як Ti_5Si_3 , CrB , B_4C , SiC , TiC , TiN , TiB та Al_2O_3 . Серед них найбільш дослідженими є композити, армовані SiC , Al_2O_3 або TiC , що характеризуються високою міцністю, твердістю та зносостійкістю. Відмічається, що одним із найкращих варіантів армування титанових сплавів є використання одночасно TiB та TiC . Для виготовлення ТМК застосовуються як рідкофазні, так і

твердофазні методи. Рідкофазні методи, що передбачають введення готових армуючих частинок у матричний розплав або їх синтез безпосередньо в ньому, мають переваги у вигляді універсальності, економічності, технологічності виробництва та можливості металургійної обробки. Твердофазні методи, такі як дифузійне зварювання, зварювання вибухом та методи порошкової металургії, також широко використовуються. Виходячи з аналізу існуючих титаноматричних композитів а також методів їх виготовлення виявлено ряд проблем, що обмежують їхнє широке застосування, а саме: висока вартість виробництва зумовлена складними багатостадійними процесами та використанням дорогих матеріалів, а також низькі пластичні характеристики, спричинені крихкими включеннями та залишковою пористістю, є ключовими факторами, що стримують розширення сфери використання ТМК.

В літературі також були розглянуті епоксиполімерні композити (ЕПК), які набувають все більшої популярності як альтернатива металевим сплавам завдяки своїм унікальним властивостям, таким як висока зносо- та корозійна стійкість, легкість та можливість відновлення поверхонь. Модифікація ЕПК шляхом введення різних наповнювачів, таких як вуглець, графіт, оксид алюмінію (Al_2O_3), карбіди титану (TiC), карбід вольфраму (WC), карбід бору (B_4C), карбід кремнію (SiC) та інших, дозволяє покращувати їх фізико-механічні та триботехнічні властивості. Особливий інтерес представляє використання композиційних порошків, що містять як металеву, так і тверду фази, для армування ЕПК. Важливим аспектом є також вартість та доступність наповнювачів.

Отже, **метою** даної роботи є встановлення закономірностей процесів синтезу багатокомпонентної лігатури на основі системи $TiH_2-Fe-Si-Mn-B(C)$ та впливу технологічних режимів виготовлення титаноматричних та металополімерних композитів з їх використанням на особливості структуроутворення та основні фізико-механічні і експлуатаційні властивості отриманих матеріалів.

Зважаючи на вище зазначене, у роботі необхідно вирішити наступні теоретичні і практичні завдання:

1. Аналіз літературних даних щодо впливу армувальних частинок на формування структури, фазового складу та механічних властивостей титаноматричних композитів.

2. Дослідження впливу температури синтезу та складу вихідної шихти на процеси фазоутворення у лігатурі на основі системи $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn-B(C)}$.

3. Дослідити вплив механоактивації та її тривалості на структуру та фазовий склад композитів системи $\text{TiH}_2\text{-ФСМ-B}_4\text{C}$.

4. Встановити вплив компонентного складу синтезованої порошкової суміші на основі $\text{TiH}_2\text{-ФСМ-B}_4\text{C}$ та режимів підготовки шихти на структуру та основні механічні властивості спечених титаноматричних композитів.

5. Дослідити закономірності впливу дисперсного багатокомпонентного наповнювача при створенні епоксиполімерних композитних матеріалів з підвищеними адгезійними та фізико-механічними властивостями.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Обґрунтування вибору компонентного складу шихти та його вплив на властивості титаноматричних композитів

Однією з ефективних технологій отримання спечених матеріалів на основі титану, що успішно розвивається останнім часом, є використання в якості вихідної сировини порошків гідриду титану TiH_2 замість титанового порошку. Це забезпечує активацію дифузійних процесів під час спікання, а також дає можливість додатково очистити міжфазні межі через утворення атомарного водню завдяки:

- дисоціації гідриду: гідрид титану розпадається на титан та водень при нагріванні; це призводить до створення додаткових дефектів у кристалічній структурі і збільшення питомої поверхні порошку, що сприяє прискоренню дифузійного масопереносу та поліпшенню ущільнення матеріалу під час спікання;

- відновлення оксидів воднем: водень, виділений під час розпаду гідриду, реагує з оксидами титану на поверхні порошку, очищаючи їх, що призводить до покращення якості та властивостей кінцевого продукту.

Також, можливість відновлення оксидів титану воднем допомагає уникнути викидів шкідливих речовин в атмосферу, що сприяє зменшенню екологічного впливу процесу спікання. Економічна ефективність використання TiH_2 , крім того, обумовлена також його більш низькою вартістю у порівнянні з стандартними порошками титану [40].

Для формування дослідницьких зразків в якості основного компонента порошкової шихти використовували порошок гідриду титану марки ПТХ-80 з розміром частинок $\leq 63 \mu m$ ТУ 48-10-78-83), зображений на рисунку 2.1.

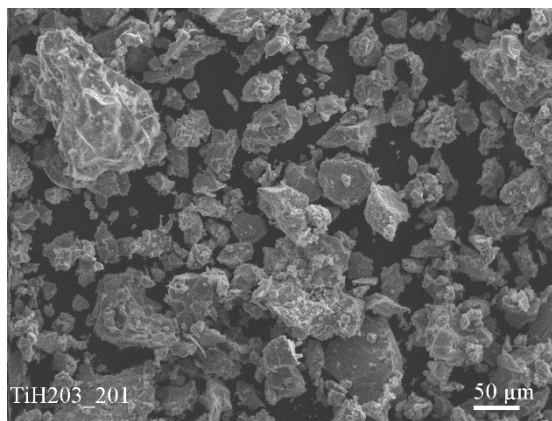


Рисунок 2.1 – Морфологія вихідного порошку гідриду титану

При виборі зміцнюючих сполук композиційного матеріалу, враховується декілька факторів. Матеріал останніх має характеризуватися модулем пружності першого роду, що значно перевищує модуль Юнга матричного матеріалу (титану), що сприятиме підвищенню твердості і міцності композиту [68].

Кубічні β -Ti сплави є перспективними біоматеріалами завдяки їхньому низькому модулю Юнга (E в межах від 40 до 70 ГПа), високій питомій міцності, пластичності та відмінній корозійній стійкості [133-134]. Проте, ці сплави є метастабільними і можуть утворювати вторинні фази, такі як α і ω , що призводить до підвищення модуля Юнга приблизно до 110 ГПа [135, 136].

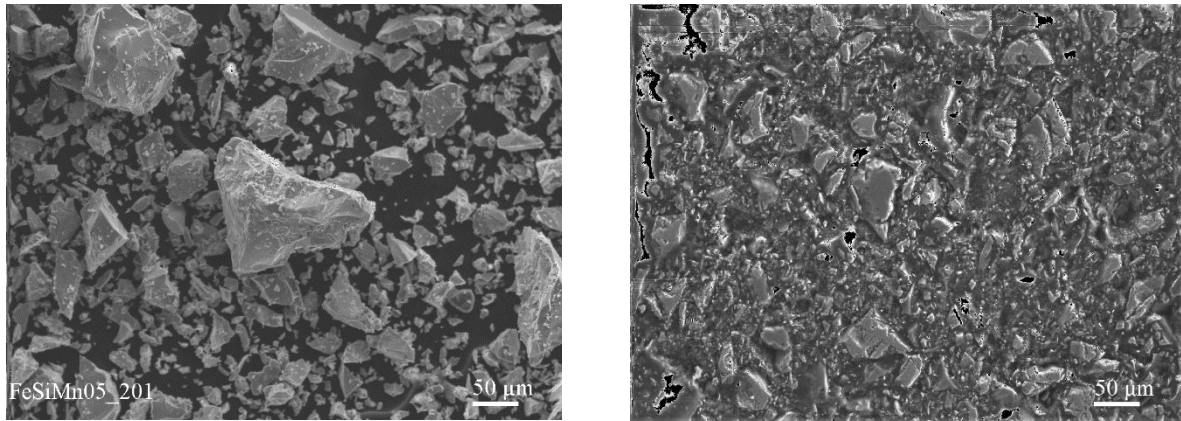
Через метастабільну природу ці сплави потребують β -стабілізаторів для досягнення їх високої структурної стабільності. Найширшу групу промислових титанових сплавів представляють двофазні ($\alpha+\beta$)-сплави, які відрізняються підвищеною міцністю, мають достатню пластичність і добре обробляються методами обробки під тиском [137]. Такі сплави отримують з використанням β -стабілізуючих легуючих елементів, що забезпечують здатність сплаву до розчинного або термічного зміцнення, необхідного для отримання заданих властивостей.

Згідно з даними [12] Fe, Cr, Cu, Ni, Co та Mn мають евтектоїдні реакції з Ti. Їх (MoE) коефіцієнти (див. табл. 1.1) перевищують 1.0, виявляючи більшу здатність β -стабілізації, ніж монотектоїдні елементи, Mo, W і V.

Застосування комплексних феросплавів при легуванні порошкових шихт на основі титану може вирішити завдання підвищення фізико-механічних властивостей отриманих виробів та зниження вартості кінцевого виробу. Феросплави, особливо ті, що складаються з комплексу різних легуючих металів, є дуже крихкими і не потребують великих витрат для їх подрібнення до порошкового стану. Гранулометричний склад порошкових шихт легко регулюється в певних межах, що дозволяє досягти гарної ущільнюваності порошкових шихт при формуванні та незначної усадки при спіканні.

З урахуванням вищенаведених даних, на основі аналізу структурної стабільності β -Ti, та економічної доцільності та доступності, цікавим є можливість використання для легування спечених титанових сплавів комплексних лігатур, що містять такі дешеві і загальнодоступні β -стабілізуючі елементи, як залізо, марганець і кремній. До того ж феросплави мають нижчі температури плавлення, що спрощує процес легування.

Як джерело заліза, марганцю і кремнію в роботі використали такі комплексні феросплави: феросилікомарганець марки MnC-17 та ферокремній марки ФС-65. Використання феросплавів як компонентів для легування має цілий ряд економічних та технічних переваг у порівнянні з металами у чистому вигляді. Зокрема, вартість легування у вигляді феросплаву суттєво нижча, ніж в разі використання чистих металів. Феросплави характеризуються, як правило, нижчими температурами плавлення у порівнянні з чистими металами, що полегшує їх розчинність в розплаві. Вже за температури близько 1100°C відбувається контактне плавлення титану (який вивільняється під час розкладу гідриду) та феросплаву MnC-17, що значно прискорює та покращує процес легування сплаву завдяки швидкому розчиненню легуючих елементів. На рис. 2.2 представлена морфологія MnC-17 та (рис. 2.2, а) та ФС-65 (рис. 2.2, б).



а

б

а - ферросилікомарганець, б - феросиліцій

Рисунок 2.2 – Морфологія вихідних порошків феросплавів

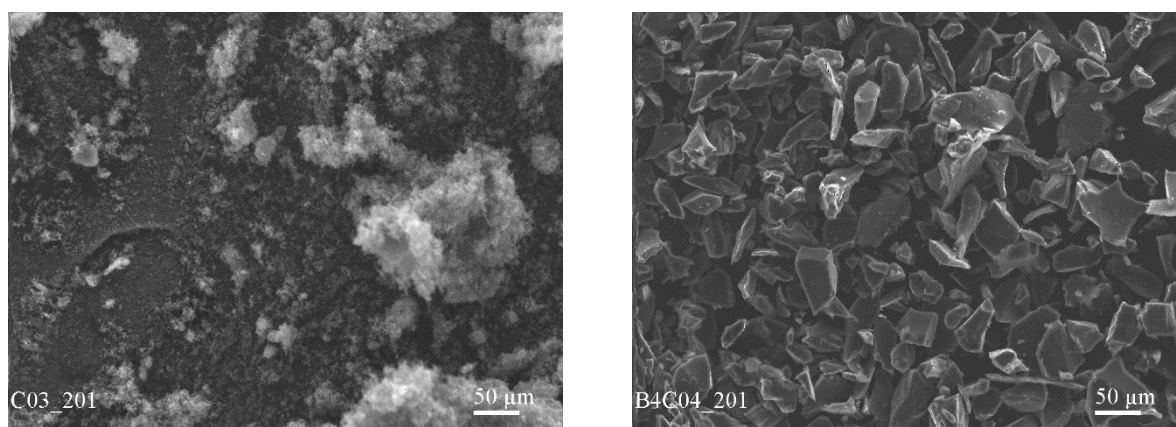
Значне підвищення міцнісних характеристик титанових сплавів досягається також завдяки дисперсному зміцненню за допомогою карбідів (TiC , SiC , B_4C), боридів (TiB_2 , TiB), оксидів (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , R_2O_3 , де R - рідкоземельний елемент), міжметалевими сполуками (Ti_3Al , TiAl) та Ti_5Si_3 [54]. У ряді досліджень [52, 53, 55] показано, що серед зазначених добавок найбільш привабливим є силіцид титану (Ti_5Si_3). Він має низьку щільність ($4,26 \text{ г/см}^3$), високу температуру плавлення (2130°C), високий опір окисленню, пов'язаний з утворенням стійкого поверхневого шару SiO_2 , і здатність підтримувати високу міцність до 1200°C .

Позитивний вплив дисперсного зміцнення компонентами титанових сплавів зберігається за умови мінімізації їх взаємодії з матричним матеріалом під час спікання та подальшої термічної обробки. Найменшу взаємодію з титановою матрицею мають карбіди, що сприяє ефективному дисперсному зміцненню без істотного впливу на фазовий склад або ріст зерна [49]. Оксиди мають помірний рівень взаємодії, що може частково впливати на стабільність структури. Введення дисперсних частинок карбідів значно обмежує ріст зерен титану, забезпечуючи сталість їх розміру в широкому діапазоні температур спікання.

Водночас, застосування багатокомпонентного легування та дисперсного зміцнення для отримання спечених сплавів із суміші елементарних порошків

ускладнюється труднощами досягнення однорідного розподілу легуючих елементів і зміцнюючих фаз по всьому об'єму матеріалу. Це вимагає попереднього синтезу відповідної багатокомпонентної суміші та її подальшого введення у вихідну порошкову суміш.

Як джерело вуглецю та бору в даній роботі використовували карбід бору B_4C промислового виробництва (ТУ 24.1-00222226-047-2005). Під час спікання порошки карбід бору та титану взаємодіють, утворюючи термодинамічно стійкі частинки TiB , рівномірно розподілені по всій матриці титанового сплаву з чіткими міжфазними границями, а також частинки карбід титану (TiC), який є важливим для подальшого підвищення твердості та зносостійкості матеріалу. Карбід титану стабілізує структуру та покращує механічні характеристики сплаву. Боридна сполука (B_4C) була обрана через свою здатність утворювати тверді, термодинамічно стійкі частинки в сплаві, що забезпечує ефективне зміцнення матриці. Ці властивості роблять боридну сполуку оптимальним вибором для досягнення бажаних характеристик металоматричних композитів. Літературні дані [138] свідчать, що зазвичай такі частинки вводять у матрицю в кількості 5 - 10 % по об'єму, що значно підвищує міцність композитів, але в той же час може призвести до зниження їх пластичних властивостей. Морфологія вихідних порошків С та B_4C представлена на рисунку 2.3.



а

б

а - вуглець , б – карбід бору

Рисунок 2.3 – Морфологія вихідних порошків

Хімічний склад вихідних порошків наведені у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад вихідних порошків, % мас.

Порошок	TiH ₂	ФСМ	ФС-65	B ₄ C	Сажа
Хімічний склад (масова частка, % не більше)	0,2 N 0,07 C 0,35 H 0,1 Fe 0,3 Ni 0,3 Si 0,12 Ca 0,004 Cl Решта Ti	62,5 Mn 14,1 Si 21 Fe 2,1 C 0,1 P 0,03 S	66,4 Si 32,26 Fe 0,22 Mn 0,003 S 0,03 P 0,17 Cr 0,92 Al	78,3 B 21,5 C 0,04 S 0,012 Mg 0,05Si	0,5 H 10 O; 1,1 S Решта C

2.2 Технології отримання титаноматричних композитів різних функціональних груп

Для дослідження впливу співвідношення компонентів суміші на структуру і фазовий склад лігатури вихідні порошки замішували у співвідношеннях наведених в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Склад сумішей порошків, використаних для синтезу лігатури, %, мас.

№ з/п	Елементний склад, % (мас.)				
	TiH ₂	ФСМ	ФС-65	B ₄ C	C
1	50	50			
2	65	35			
3	65	30			5
4	65	30		5	
5	65		30		5
6	65		30	5	

Загальна технологічна схема отримання лігатури за порошковою технологією наведена на рисунку 2.4. Вона включає отримання відповідних порошків, їх дозування в залежності від заданого складу, досягнення однорідності суміші, двостороннє пресування при кімнатній температурі і високотемпературний синтез.

Кусковий феросилікомарганець, в стані поставки, для отримання порошку піддавали механічному дробленню в щоківій дробарці, а потім сухому розмелу в кульовому млині при співвідношенні розмельних тіл ÷ порошок 3:1 протягом 8 годин отримання частинок менше 200 мкм.

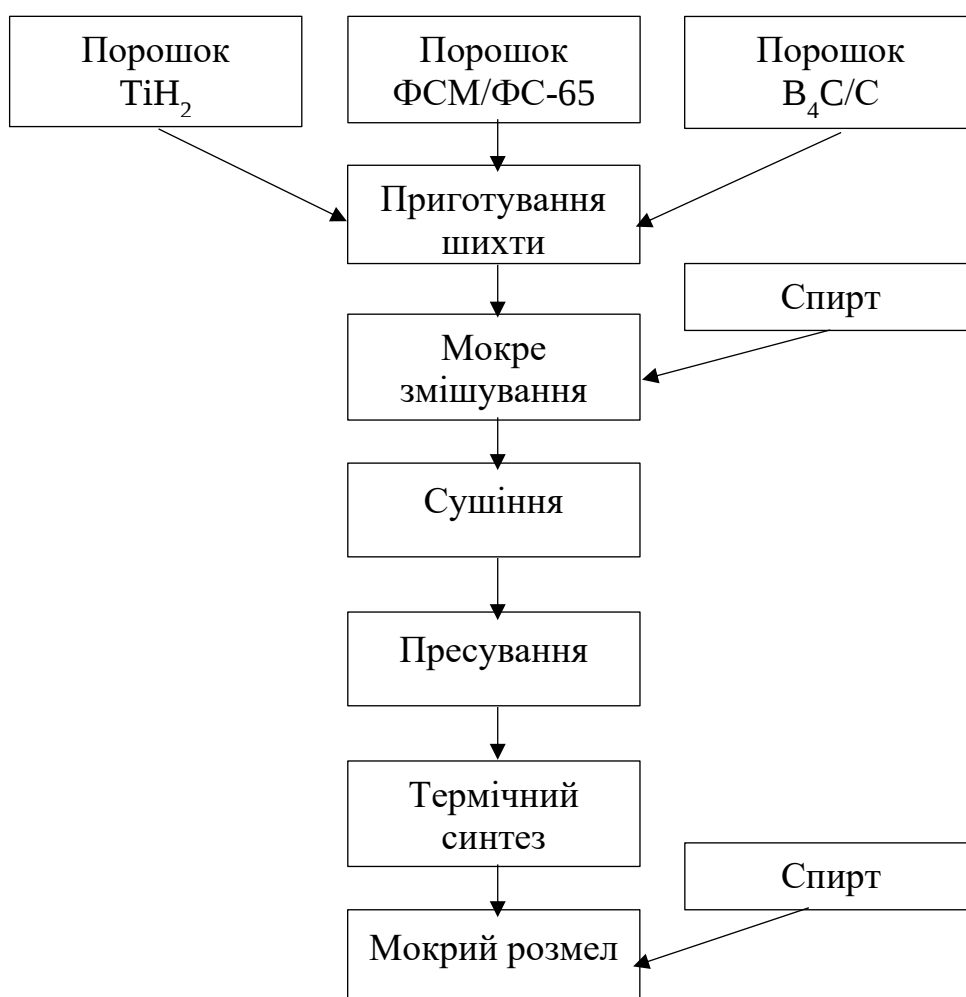


Рисунок 2.4 – Технологічна схема отримання лігатури

Термічний синтез лігатур проводили за наступною технологічною схемою. Дозування вихідних порошків проводилось на електронних вагах з точністю до

0,01 г. У випадку приготування суміші для синтезу лігатури після дозування використовувалась операція змішування та одночасного подрібнення в планетарному млині в середовищі спирту 5; 9; 12 та 18 хв з розмельними тілами у вигляді кульок зі сталі ШХ15 діаметром 4...12 хв. Відношення мас куль і порошку складало 6:1. Для оцінки впливу механоактивації на фазо- та структуроутворення таку ж саму суміш розмелювали 2 h у кульовому млині типу «п'яна бочка», який представляє собою циліндричну ємність, вісь обертання якої перетинає вісь циліндра під кутом 45°, використовуючи аналогічні розмельні тіла з відношенням їх мас до маси порошку 1:1.

З суміші порошків були зроблені наважки (виходячи з об'єму робочої порожнини прес-форми та насипної щільності порошку) за формулою:

$$G = V \cdot \rho_k (1 - \Pi) \cdot K, \quad (2.1)$$

де G - маса порошку (г);

V – об'єм пресовки (см³);

ρ_k - густина компактного матеріалу (гр/см³);

Π - пористість пресовки;

K - коефіцієнт ($K = 0,9$).

Дисперсність частинок розмеленої суміші контролювали методами ситового аналізу.

Пресування заготовок проводили на гідравлічному пресі при кімнатній температурі в заготовки-брикети при тиску пресування 600 МПа на гідравлічному пресі марки П-60.

Для дослідження впливу середовища на формування структури та пористості термічний синтез проводили:

1) у індукційній печі в середовищі аргону при температурі 1250 °С з витримкою 1 година;

2) у вакуумній печі типу СШВЛ-1.2,5/25-М04 зі швидкістю нагрівання $5...7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ у дві послідовні стадії: нагрівали до 600°C з ізотермічною витримкою 30 min (для видалення основної кількості водню) і до 1250°C з витримкою 60 min.

Матеріал після процесу ізотермічної витримки охолоджувався разом з піччю.

Після термічного синтезу брикети подрібнювались до дисперсного стану в планетарному млині протягом 10 хв., в результаті чого отримували порошок відповідної лігатури.

Для виготовлення армованого металокерамічного композиту на основі титану використовували порошок титану марки ПТМ-1 (0,08 N; 0,05 C; 0,35 H; 0,40 Fe + Ni; 0,1 Si; 0,004 Cl) ТУ 14-22-57-92 та подрібнену багатокомпонентну лігатуру системи TiH_2 -ФСМ- B_4C .

З використанням отриманої лігатури методом змішування отримували порошкову композитну шихту наступних компонентних складів:

- 1) Ti + 10 % лігатури;
- 2) Ti + 20 % лігатури;
- 3) Ti + 30 % лігатури.

Використовуючи другу технологічну схему (рис. 2.5), порошкову шихту відповідних складів змішували в планетарному млині протягом 5 хв в середовищі спирту. Заготовки під спікання отримували пресуванням на гідравлічному пресі призматичних зразків розміром $6\times6\times43$ мм під тиском 650 МПа шляхом двостороннього пресування в розбірній прес-формі. Для визначення необхідного інтервалу температур спікання досліджували залежність лінійної усадки зразків сплавів, що містять різну концентрацію армувальних елементів. Спресовані заготовки спікали у вакуумі при температурах від 1100 до 1280°C з ізотермічною витримкою протягом 60 хв.

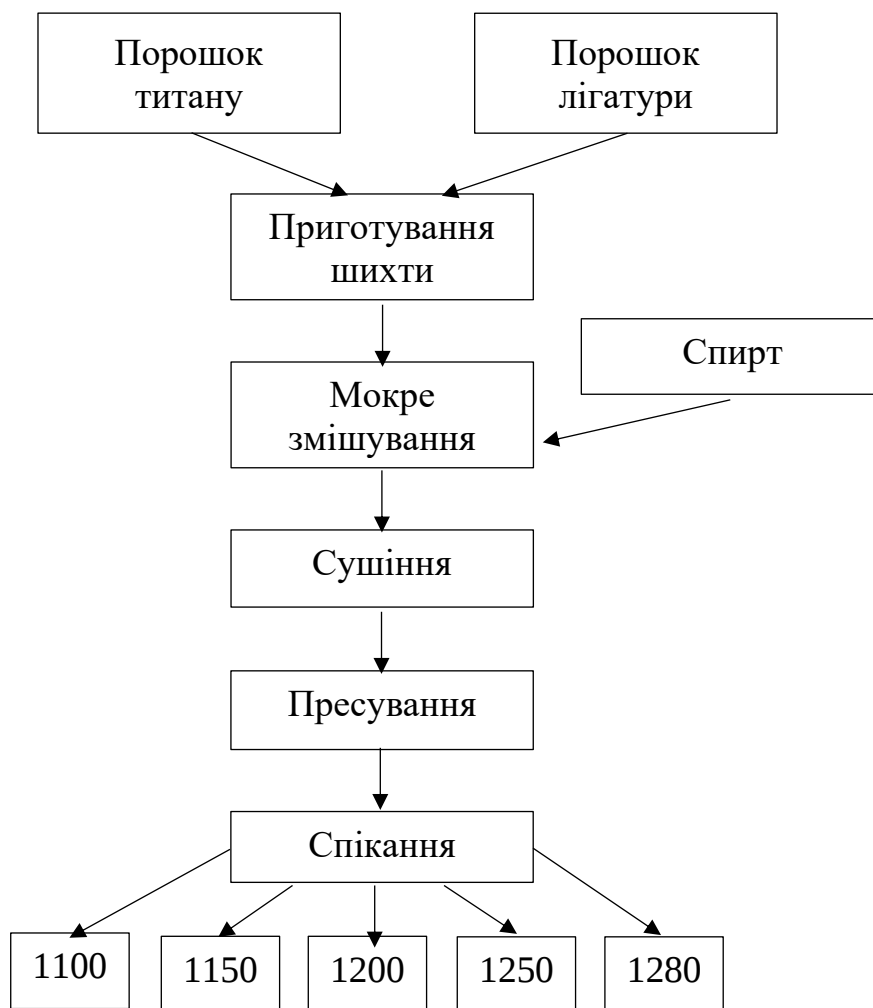


Рисунок 2.5 – Технологічна схема отримання титаноматричного композиційного матеріалу

2.3 Методика дослідження структури, фазового та хімічного складу сплавів

2.3.1 Дослідження гранулометричного складу порошку

Гранулометричний склад отриманого порошку визначали методом ситового аналізу згідно ДСТУ 2640-94, використовуючи сита за ДСТУ 4292:2004.

Для досліджень використовували прилад «Ротап», який працює за принципом обертового руху зі швидкістю 300 ± 15 об/мін з одночасним струшуванням з рівномірною частотою. Тривалість розсівання проби становить

30 хв. З метою запобігання резонансу між ситом і порошком через кожні 10 с. коливання автоматично зупинялися на 0,5 с. Після розсіву фракції порошоків зважували з точністю до 0,01 г. Для кожної партії порошку ситовий аналіз проводили не менше 3 разів. За обсяг, що кількісно характеризує фракції, приймали середнє арифметичне отриманих результатів.

Через середній арифметичний розмір часток у кожній фракції визначали середній розмір часток порошку $d_{\text{ср}}$, що і є параметром, який характеризує гранулометричний склад.

2.3.2 Оптична металографія

Шліфи для металографії готували за звичайною схемою: шліфували поверхню розрізаних зразків на абразивному папері різної зернистості і полірували алмазною пастою або суспензією оксиду хрому. Травлення шліфів для виявлення мікроструктури і визначення величини зерна карбідної фази здійснювали протравлювачем Крона (1 частина HF :3 частини HNO_3 і H_2O).

Дослідження мікроструктури проводили методами оптичної, растрової та електронної мікроскопії. Дослідження мікроструктури включало: визначення видимої пористості, визначення наявності вільного вуглецю, оцінювання розмірів зерен карбідної і інтерметалідної фаз. Вивчення та фотографування мікроструктур здійснювали на металографічному мікроскопі XJL-17AT за збільшенням від 100 до 400.

2.3.3 Скануюча електронна мікроскопія та локальний мікрорентгеноспектральний аналіз

Мікроструктурний і мікрорентгеноспектральний аналіз проводили на растровому електронному мікроскопі-мікроаналізаторі РЕМ-106И. Електронний мікроскоп оснащений системою енерго-дисперсійного

рентгенівського мікроаналізу для проведення експрес аналізу хімічного складу поверхні твердого тіла в мікрооб'ємах на мікронному рівні методом реєстрації енергії і інтенсивності характеристичного рентгенівського випромінювання, що генерується при бомбардуванні зразка сфокусованим електронним пучком.

Зйомка зображень структур і відповідних мікрорентгенівських спектрів отримана при прискорюючій напрузі 30 кВ. Реєстрація піків важких елементів зроблена за допомогою системи енергодисперсійного аналізу (EDS), блок детектора якої і попередній підсилювач охолоджені до температури $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $160\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Калібрування інтенсивності зареєстрованих піків отримане за допомогою еталонної лінійки для кількісного рентгеноспектрального аналізу.

Локальний рентгеноспектральний аналіз (ЛРСА) проводили на приладі JEOL «Suprprobe-733» з аналізатором залежності інтенсивності характеристичного випромінювання від довжини хвилі (WDS або WLS). Корекція вимірювання проведена за стандартною ZAF процедурою. Для кожної фази у матеріалі, що досліджують, проводились три або п'ять вимірювань. Оскільки похибка визначення вуглецю цим методом суттєво перевищує похибку визначення металів і збільшує останню, здебільшого визначали співвідношення вмісту металів. Вміст вуглецю визначали використовуючи дані про положення фазових полів за даними інших методів (фазовий та хімічний склад сплавів, періоди ґратки).

2.3.4 Рентгенівський фазовий та структурний аналіз

Фазовий склад досліджуваних зразків сплавів встановлювали за стандартними методиками [139] за допомогою дифрактометру «Дрон-3» в $\text{Cu-K}\alpha$ – випромінюванні ($\lambda = 0,15418$) та фокусування за схемою Бреґга–Брентано. Ця схема дозволяє повертати зразок навколо перпендикуляра до його площини з метою зменшення впливу на інтенсивність максимумів текстури, в

досліджуваному матеріалі. Реєстрацію проводили при напрузі 35 кВ і анодному струмі 35 мА.

Для визначення фазового складу зразків знімали дифрактограми в інтервалі кутів $2\theta = 10^\circ - 140^\circ$. Розшифровку отриманих дифрактограм здійснювали з використанням бази ICDD PDF-2. Визначення періодів ґратки проводили за дифракційним лініями, знятими у режимі покрокового сканування ($\Delta 2\theta = 0,05^\circ$, $t_{\text{сканування}} = 20$ с). Період ґратки досліджуваної фази уточнювали за допомогою методу найменших квадратів.

2.3.5 Диференційний термічний аналіз

Диференційний термічний аналіз (ДТА) проводили на установці, що сконструйована і виготовлена у відділі фізичної хімії неорганічних матеріалів ІПМ НАНУ. Датчик складається із молібденового блоку на вольфрамовій ніжці та струнних термопар вольфрам/ВР20. Як захисне середовище виступав гелій високої чистоти під тиском 100 кПа, швидкість нагріву і охолодження становила переважно 20°C/хв . Зразки розміщували в керамічні тиглі з Al_2O_3 .

В якості еталону використовували молібден. Швидкість нагріву складала $20 - 40^\circ\text{C/хв}$., максимальна температура нагріву – 1500°C . Температура фіксувалася термопарою W – WRe, а похибка вимірів не перевищувала 1 %.

2.4 Методи дослідження фізико-механічних властивостей титаноматричного композиту

Зразки, отримані в результаті спікання при різних температурних режимах, підготували до подальших фізико-механічних досліджень. Для цього їх обробляли на шліфувальному верстаті за допомогою абразивного круга спеціального типу (E50CM1K5 250x25x75). Відхилення від паралельності граней не перевищувало 0,02 мм.

Перед проведенням механічних досліджень здійснювали вимірювання фізичних властивостей: густини та пористості відповідно до державного стандарту ДСТУ ISO 2738:2009.

2.4.1 Вимірювання мікротвердості

З метою визначення мікротвердості структурних складових був застосований метод Віккерса. Випробування проводили на приладі ПМТ-3 при кімнатній температурі. В якості індентора використовувалася алмазна піраміда з кутом між протилежними гранями 136° . Навантаження на індентор становило 50 г, а тривалість витримки під навантаженням - 30 секунд. Розрахунок мікротвердості здійснювався за формулою 2.2 на основі вимірювань діагоналей відбитка. Для підвищення точності результатів кожне значення мікротвердості є середнім арифметичним результатів 10-30 вимірювань.

Мікротвердість визначали відношенням навантаження P до площі поверхні одержаного відбитка F за формулою:

$$HV = \frac{P}{F} = \frac{2P \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = \frac{1,854P}{d^2}, \quad (2.2)$$

де P - навантаження на індентор;

α – кут між протилежними гранями піраміди (край вершини), рівний 136° ;

d – середня арифметична довжина діагоналей відбитка.

2.4.2 Методика визначення твердості матеріалу

Твердість матеріалу визначали за методом Роквелла (шкала А) за допомогою приладу ТК-2. Для цього в матеріал вдавлювали алмазний конус з кутом при вершині $120 \pm 0,5$ градусів під дією сили 558,4 Ньютонів. Такий метод вимірювання відповідає міжнародному стандарту ISO 6508-1:2013.

2.4.3 Випробування зразків на згин

Випробування межі міцності на згин проводили на установці РМ 102М, використовуючи спеціальне оснащення з двома призмами, на яких розташовували зразок розміром 5×5×35 мм відповідно до стандарту ДСТУ ISO 7438:2005. Навантаження прикладали по середині довжини зразка. Відстань між призмами становила 35 мм. Перед початком тестування визначали поперечний переріз кожного зразка.

Межу міцності при згині (σ_z) обчислювали за такою формулою:

$$\sigma_z = 3/2 P_{\max} L / a^2 b, \quad (2.3)$$

де $P_{\max}$ – найбільше навантаження, Н; L – відстань між опорами, мм; a – висота зразка, мм; b – ширина зразка, мм.

2.4.4 Випробування зразків на стиск та тріщиностійкість

Механічні випробування проводили на універсальній машині «Ceramtest» з автоматичною реєстрацією результатів. Тестування на одновісне стиснення виконували на прямокутних зразках 3х3х4,5 мм. Спеціальні програми розрахунку кривих навантаження при стисненні дозволяють з врахуванням жорсткості машини розрахувати основні механічні характеристики матеріалів для цього вигляду випробувань. Випробування на стиснення дозволяють визначати границю пропорційності σ_{001} , границю плинності σ_{02} , границю міцності σ_r , деформацію до руйнування $\varepsilon_{пл}$ і оцінювати модуль пружності для високопоруватих станів.

Тріщиностійкість титаноматричного композиту в умовах плоскої деформації K_{Ic} визначали за схемою триточкового вигину надрізаного зразка. Тріщину в зразок вводили електроіскровим способом дротом діаметром 0,1 мм.

Випробування на тріщиносіючість проводили на зразках розміром $6 \times 4 \times 20$ мм із відстанню між опорами 20 мм.

2.4.5 Випробування зразків на повзучість

Для крихких та малопластичних керамічних матеріалів переважна більшість довготривалих високотемпературних випробувань проводиться саме в режимі вигину [140].

Випробування на повзучість проводили на установці «TermoTest» розробленій в СКТБ ІПМ ім. І. М. Францевича НАН України, яка призначена для тестування кераміки і тугоплавких сплавів при вигині на повітрі при температурах до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Необхідне навантаження забезпечувалося використанням однієї або декількох гир відповідної маси. База навантаження складала 40 або 20 мм. Висоту зразка визначали з урахуванням вимог стандартів ASTM C1161-18 та ISO 899-2:2003, відповідно до яких прогин не повинен перевищувати 10 % відстані між опорами (зразок не може бути надто тонким), але висота не повинна бути більшою $1/10$ відстані між опорами. З урахуванням цих обмежень зразок для бази 40 мм мав висоту 2,5 мм, для бази 20 — 1,7 мм. Ширина зразка в обох випадках складала 4 мм. Вимірювання прогину проводили в центрі зразка за допомогою датчика лінійних переміщень «Мікротех».

2.4.6 Методика визначення триботехнічних характеристик матеріалу

Випробування зносостійкості композиційного матеріалу проводили на машині тертя М-22М згідно з ГОСТ 16167-80. Суть методики полягає у визначенні залежності зносу та сили тертя від швидкості ковзання й прикладеного навантаження, а також в обчисленні інтенсивності зношування та коефіцієнтів тертя. Призматичні зразки випробовували в умовах сухого тертя при навантаженні 0,5 МПа та швидкостях 2, 4 і 6 м/с, з протяжністю шляху 2 км.

В якості контртіла використовували швидкоріз P18 із твердістю 62 HRC. Інтенсивність зношування зразка та контртіла визначали шляхом зважування до і після кожного етапу випробувань на кожному кілометрі шляху тертя при поступовому збільшенні навантаження. Маса зразка визначалася з похибкою не більше 0,0005г на лабораторних вагах з найбільшою межею зважування 200г, по ДСТУ 7270:2012.

Питому інтенсивність зношування зразків розраховували за формулою:

$$W_s = \frac{\Delta m}{\rho \cdot F_n \cdot L} \quad (\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})), \quad (2.4)$$

де Δm — втрата маси зразка,

ρ - густина матеріалу зразка,

F_n - навантаження, прикладене до зразка під час тертя,

L - довжина шляху тертя.

2.5 Методика виготовлення епоксикомпозитів і методи їх досліджень

У даному підрозділі обґрунтовано вибір компонентів для формування епоксидних композитів, серед яких використано: зв'язувач, модифікатор, дисперсний наповнювач для формування матеріалів з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Описано схеми обладнання, режими формування і випробування епоксикомпозитів.

2.5.1 Характеристика і властивості вихідних матеріалів

Як основу для зв'язувача при формуванні епоксидних КМ вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (згідно з ISO 18280:2010), який

характеризується комплексом властивостей, а саме: високою адгезійною міцністю до металевої основи, можливістю затверджування при низьких температурах, малою усадкою, відсутністю виділення летючих речовин при формуванні у виробі, технологічністю при нанесенні на деталі зі складним профілем поверхні (табл. 2.3) [141,142].

Таблиця 2.3 - Характеристики епоксидного діанового олігомеру та твердника

Характеристики	Епоксидний олігомер ЕД-20	Твердник ПЕПА
Молекулярна маса	390...430	230...250
Вміст епоксидних груп, %	20,0...22,5	—
Вміст гідроксильних груп, %	1,25	—
Середня функціональність за епоксидними групами, f_n	2,0	—
Вміст азоту, %	—	19,5...22,0
В'язкість, η , Па·с	13...20	0,9
Густина, ρ , г/см ³	1,16	1,05

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетилен-поліамін ПЕПА (ТУ 6-05-241-202-78) (рис. 2.5, табл. 2.3), що дозволяє затверджувати матеріали при кімнатних температурах. Відомо [143], що ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, яка складається з таких взаємозв'язаних компонентів: $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$. Різні стадії зшивання моделювали і досліджували при введенні твердника у композицію при стехіометричному співвідношенні компонентів з метою визначення оптимального для відповідних характеристик співвідношення компонентів у системі «зв'язувач – наповнювач». Співвідношення ЕД-20 : ПЕПА становило 10 : 1 по масі.

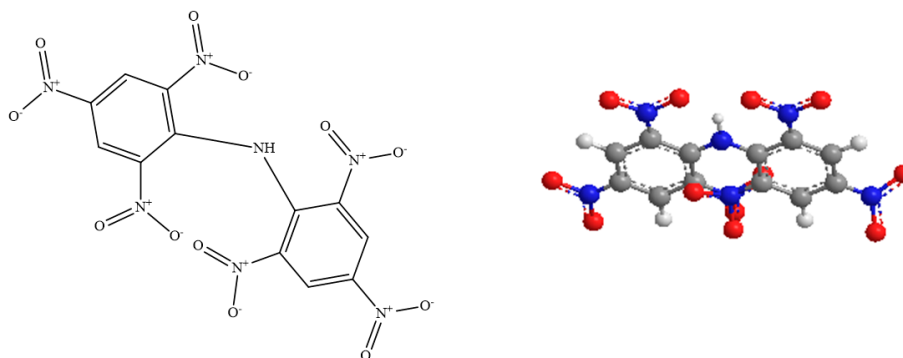


Рисунок 2.5 - Структура моделі фрагмента твердника ПЕПА (2,4,6-тринітрофенілметилнітрамін)

Для формування матриці із високими показниками адгезійних, фізико-механічних, теплофізичних властивостей використовували в якості наповнювача використовували отримані лігатури складів № 4, 5 та 6, характеристики яких наведено у таблиці 2.2, схема отримання лігатури наведена на рисунку 2.4.

В якості наповнювача використано дисперсні титаноматричні композиційні порошки, отримані методом термічного синтезу із сумішей (технологічна схема отримання композиційного порошку описана в розділі 2 дисертаційної роботи):

- 1) 65 TiH₂ – 30 ФСМ – 5 В₄С;
- 2) 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 С;
- 3) 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 В₄С.

Формування композитів проводили шляхом попереднього змішування вихідної смоли, отверджувача та порошкового наповнювача. Наповнювачі вводили у зв'язувач за вмісту від 5 до 40 % (мас.) на 100 % (мас.) епоксидного олігомеру ЕД-20.

Введення різних за природою, формою і дисперсністю наповнювачів у епоксидний зв'язувач сприяє фізико-хімічній взаємодії, яка виникає на межі поділу фаз «полімер-наповнювач» і залежить від хімічної активності наповнювача, питомої площі поверхні, що суттєво впливає на процеси структуроутворення і визначає властивості КМ у процесі експлуатації.

Епоксидні композити формували за наступною технологічною схемою: підігрівання смоли до температури $T = 353 \pm 2$ К і витримка при даній температурі впродовж 20,0 хв.; гідродинамічне суміщення олігомеру і модифікатора впродовж 1,0 хв.; ультразвукова обробка (УЗО) композиції впродовж 1,5 хв.; охолодження композиції до кімнатної температури; введення твердника і перемішування композиції. Затверджували КМ за режимом: формування зразків та їх витримування впродовж 12,0 год. за температури $T = 293$ К, нагрівання зі швидкістю $v = 3$ К/хв до температури $T = 393$ К, витримування впродовж 2,0 год., повільне охолодження до температури $T = 293$ К. З метою стабілізації структурних процесів у матриці зразки витримували впродовж 24 год на повітрі за температури $T = 293$ К з наступним проведенням експериментальних випробувань.

2.5.2 Дослідження адгезійної міцності епоксикомпозитних матеріалів

Відомо [129], що адгезійна міцність – одна з важливих експлуатаційних характеристик захисних покриттів. Досліджували вплив вмісту наповнювачів різної природи і дисперсності на адгезійні властивості матеріалу, вимірюючи руйнівне напруження («метод грибків») при рівномірному відриві пари склеєних зразків згідно з ASTM D 897-08. Дослідження адгезійної міцності при зсуві проводили згідно з ASTM D 897-08, аналогічно вимірюючи силу відривання клейових з'єднань сталених зразків на автоматизованій розривній машині УМ-5 при швидкості навантаження $v = 10$ Н/с. Діаметр робочої частини сталених зразків при відриві становив – $d = 25$ мм. Площа склеювання зразків, які досліджували при відриві та зсуві, була однаковою.

2.5.3 Дослідження залишкових напружень

Залишкові напруження у КМ визначали консольним методом згідно ДСТУ ISO 16053:2019. Величину σ_z визначали за формулою:

$$\sigma_z = \frac{HE \delta^3}{3L^3(\delta + \delta^*)\delta^*}, \quad (2.5)$$

де: H – відхилення основи від початкового положення, м;

E – модуль пружності основи ($E = 2,1 \times 10^8$ Па);

L – довжина основи з покриттям, м;

δ – товщина основи, м;

δ^* – товщина покриття, м.

Покриття товщиною $\delta = 0,3 \dots 0,8$ мм формували на сталій основі. Параметри основи: загальні довжина $l = 100$ мм, робоча довжина – $l_0 = 80$ мм, товщина – $d = 0,3$ мм.

2.5.4 Методи фізико-механічних досліджень

Показники руйнівних напружень при згинанні визначали згідно з ASTM D 790-03 на розривній машині марки УМ-5. Параметри зразків: довжина $l = 120 \pm 2$ мм, ширина $b = 15 \pm 0,5$ мм, висота $h = 10 \pm 0,5$ мм.

Ударну в'язкість КМ досліджували при ударі за методом Шарпі без надрізу згідно ISO 179-1 на маятниковому копрі МК-30 за температури $T = 298 \pm 2$ К і відносній вологості $d = 50 \pm 5$ %. Розміри зразків: $(63,5 \times 12,7 \times 12,7)$ мм. Відстань між опорами 40 мм.

Відхилення значень при дослідженнях показників адгезійних властивостей і залишкових напружень у КМ становило $4 \dots 6$ % від номінального.

2.5.5 Дослідження триботехнічних властивостей ЕКМ

Дослідження триботехнічних характеристик проводили на машині тертя М-22М за схемою «диск-колодка» в умовах сухого тертя, згідно ASTM G99-17. В якості контр-тіла слугував диск зі сталі 45 із твердістю 45...48 HRC та шорсткістю поверхні $R_a = 0,16 \dots 0,32 \text{ }\mu\text{m}$. Для випробувань зносостійкості були підготовлені зразки довжиною 20мм і шириною 10мм.

Умови випробувань: питоме навантаження $p = 1 \text{ МПа}$ і швидкості ковзання $v = 0,5$ та $1,0 \text{ м/с}$. Випробувальний шлях тертя зразків становив 1000 м (при $v = 0,5 \text{ м/с}$) та 2000 м (при $v = 1,0 \text{ м/с}$). Масу зразків визначали з точністю 0,0005 г.

Температуру досліджуваних зразків в зоні тертя визначали за допомогою термопари «хромель–копель», на відстані 0,5-1 мм від області контакту зразка з контр-тілом. Температуру реєстрували з кроком випробувального шляху тертя 100 м. Ваговий знос визначали як різницю значень маси зразка до і після випробувань. Інтенсивність вагового зношування визначали за формулою:

$$I_g = \frac{m_1 - m_2}{\Delta L}, \quad (2.6)$$

де m_1, m_2 – маса зразків до і після випробувань, г; ΔL – шлях тертя, м. Структуру КМ після тертя досліджували на металографічному мікроскопі XJL-17AT.

Питому інтенсивність зношування зразків розраховували за формулою 2.4.

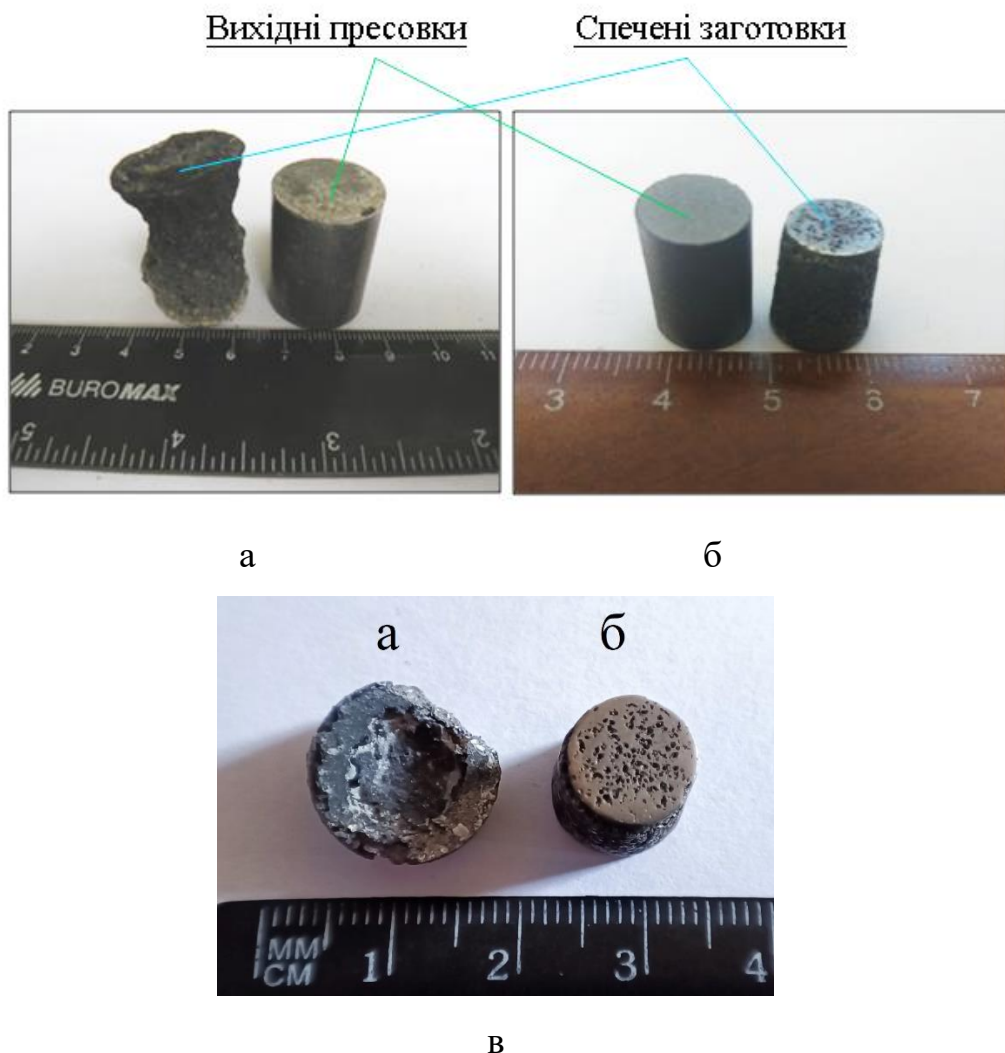
РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ СПЕЧЕНИХ ТИТАНОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ

3.1 Вплив компонентного складу шихти на структуру та фазовий склад лігатури системи $\text{TiH}_2\text{-Mn-Si-Fe-C(B)}$

3.1.1 Взаємодія компонентів сумішей системи $\text{TiH}_2\text{-Mn-Si-Fe-C(B)}$ у середовищі аргону

Відомо, що для розчеплення гідриду титану на водень та титан використовують вакуумне нагрівання порошкових сумішей в певному температурному інтервалі зі значним парціальним тиском (до 10...50 % від атмосферного), що, в свою чергу, створює умови для взаємодії порошкових лігатур з воднем, зокрема, для їх тимчасового насичення ним, а за подальшого підвищення температури та/або зниження парціального тиску газу сприяє зневодненню [144].

Реакційний синтез порошкових сумішей системи $\text{TiH}_2\text{-Mn-Si-Fe-C(B)}$ проводили у форвакуумній печі у графітовому контейнері в атмосфері технічно чистого аргону при температурі 1250 °C з ізотермічною витримкою 1 год. В результаті синтезу вихідні зразки (рис. 3.1) перетворилися в досить міцні губчасті спеки. При цьому у зразках із суміші TiH_2 – ФСМ – С (рис. 3.1 а) відзначається помітне об'ємне зростання брикетів внаслідок дегазації, пов'язаної з відновлювальними процесами, а також процесом дегідрування. Спостерігається утворення макропор та раковин (рис. 3.1, в). У той же час, помітна радіальна усадка в зоні горловини зразка свідчить про наявність у процесі синтезу рідкої фази. Натомість, вихідні зразки із суміші TiH_2 – ФСМ – $\text{В}_4\text{С}$ за своєю геометричною формою не зазнали суттєвих змін (рис. 3,1 б), хоча відбулося деяке пропорційне зменшення висотних та радіальних розмірів брикетів внаслідок усадки при рідкофазному спіканні.



а – 30 ФСМ – 65 TiH_2 – 5 С; б – 30 ФСМ – 65 TiH_2 – 5 B_4C (% мас.);
 в – макроструктура зразків після синтезу (а – з вуглецем, б – з карбідом бору)

Рисунок 3.1 - Зовнішній вигляд пресованого та спеченого зразка після реакційного синтезу в середовищі аргону при 1250°C

Різницю об'ємних ефектів можна пояснити тим, що наводнювання того чи іншого матеріалу, як правило, викликає відповідні об'ємні ефекти, змінює його фазовий стан і фізико-хімічні властивості. Тому взаємодія порошкових лігатур з воднем може вплинути на фізичні процеси спікання і загальну кінетику його десорбції зі сумішей [144].

У роботі [145] було виявлено, що легування титанових сплавів з вмістом 14–18 % (мас.) легуючих елементів призводить до збільшення об'єму синтезованих зразків. Різниця об'ємних ефектів під час нагрівання порошкових сумішей проявляється у температурному інтервалі десорбції водню з порошку гідриду титану при температурах від 350 до 700 °С, що свідчить про важливу роль процесів сорбції і десорбції під час синтезу порошкових сумішей під час контакту легуючих елементів з частинками гідриду титану.

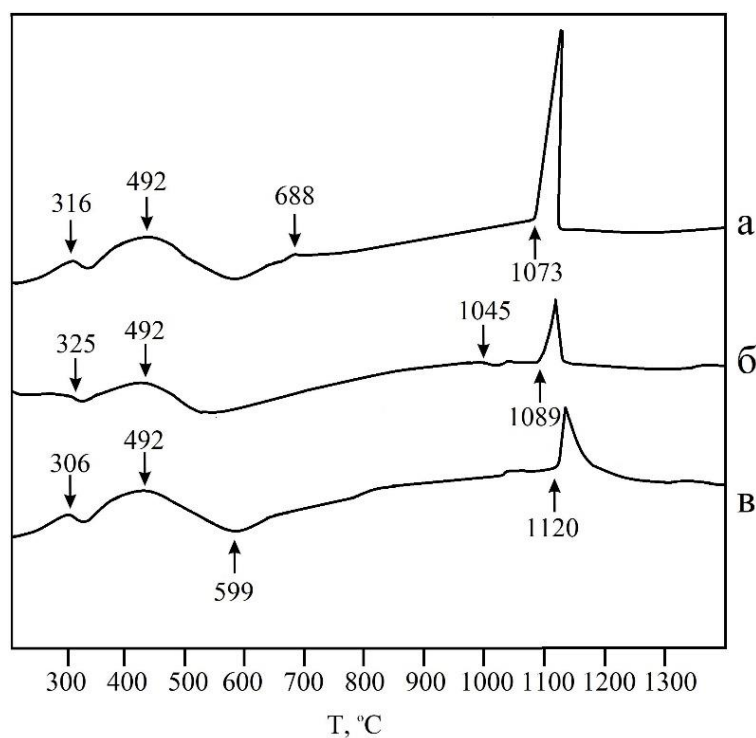
Івасішин та Саввакін досліджували взаємодію водню з порошковими лігатурами [144]. Автори роботи стверджують, що початок поглинання водню для різних порошкових сумішей становить від 275 °С. За подальшого підвищення температури до 600 °С тиск водню в камерах лінійно змінювався з температурою, що свідчило про завершення його поглинання.

Диференціальний термічний аналіз досліджуваних систем показав, що для всіх складів вихідних сумішей на кривих ДТА присутні (рис. 3.2) піки, які вказують, що в ході термічного синтезу відбувається наводнення легуючих елементів. Температура початку поглинання водню для лігатур становить 316, 325 та 306 °С відповідно (рис. 3.2 а, б, в). а Однак, починаючи з температурного інтервалу 490-600 °С, спостерігається десорбція водню, що призводить до зниження його рівноважної концентрації в матеріалі при заданому тиску. На наводнювання лігатур вказує також падіння тиску в камері форвакуумної печі при певних температурах нагрівання. Початок падіння вакууму починається з температури приблизно 300 °С і має три різні за інтенсивністю стадії, його пік припадає на 492 °С (згідно ДТА рис. 3.2), при цьому відбувається інтенсивне падіння тиску в камері, майже до нуля. Також, відносно незначна частина газу десорбує приблизно при 900...1000 °С.

На графіку ДТА (рис. 3.2) для всіх трьох порошкових сумішей спостерігається екзотермічний пік, що може свідчити про виникнення рідкої фази під час термічного синтезу. Залежно від температури рідкі фази мають різний хімічний склад і можуть бути результатом продуктів евтектичних реакцій.

У системах Ti-Mn та Ti-Fe легкоплавкі області розташовані при температурі $\sim 1100^\circ\text{C}$. У цих областях можливе утворення рідких фаз, які відіграють важливу роль у процесі спікання та легування. Важливо зазначити, що при термічному синтезі відбувається дисоціація ФСМ з титаном, що дає можливість вести синтез при наявності рідкої фази.

У системі TiH_2 -ФСМ-С (рис. 3.2 а), екзотермічний максимум на кривій ДТА має виразний пік при температурі 1090°C , що відповідає in-situ формуванню карбіду титану. Наявність рідкої фази в системі інтенсифікує дифузійні процеси, що сприяє утворенню TiC . Формування карбіду титану супроводжується екзотермічною реакцією, яка викликає об'ємне зростання брикетів системи TiH_2 -ФСМ-С після термічного синтезу.



а – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 С (% мас); б – 50 TiH_2 – 50 ФСМ (% мас)

в – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас)

Рисунок 3.2 – Диференціальний термічний аналіз порошкової суміші системи TiH_2 -Mn-Si-Fe-C(B)

Барзум та ін. [146, 147] припустили, що розвиток мікроструктури в системі $\text{Ti-B}_4\text{C}$ контролюється дифузією вуглецю та бору в титані, при цьому коефіцієнт дифузії вуглецю в титані значно більший, ніж бору, тому екзотермічний максимум для системи $\text{TiH}_2\text{--ФСМ--B}_4\text{C}$ (рис. 3.4 в) є менш виражений, ніж для системи $\text{TiH}_2\text{--ФСМ--C}$ (згідно проведених досліджень ДТА).

Для системи 65 $\text{TiH}_2\text{--30 ФСМ--5 B}_4\text{C}$ був проведений синтез при 1000 °С. З рисунку 3.3 можна стверджувати, що синтез до 1000 °С, не призводить до дифузії елементів між титаном, ФСМ та карбідом бору: в структурі чітко окреслені частинки ФСМ та титану, відсутні ознаки утворення дифузійних зон. Водночас нагрів до 1250°С супроводжується істотним підвищенням щільності (рис. 3.1 б), за рахунок появи рідкої фази у шихті, що підтверджується відповідними діаграмами стану.

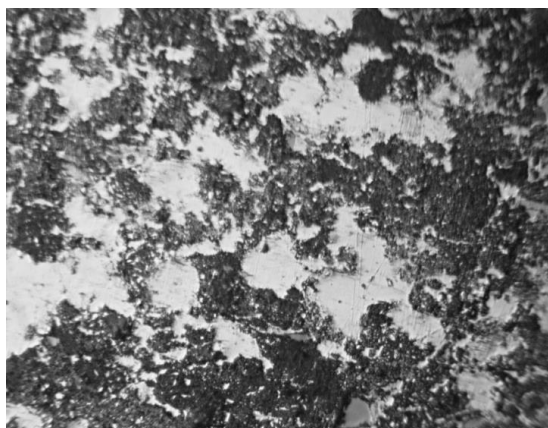


Рисунок 3.3 – Мікроструктура лігатури системи 65 $\text{TiH}_2\text{--30 ФСМ--5 B}_4\text{C}$ (% мас.) синтезованого при 1000 °С

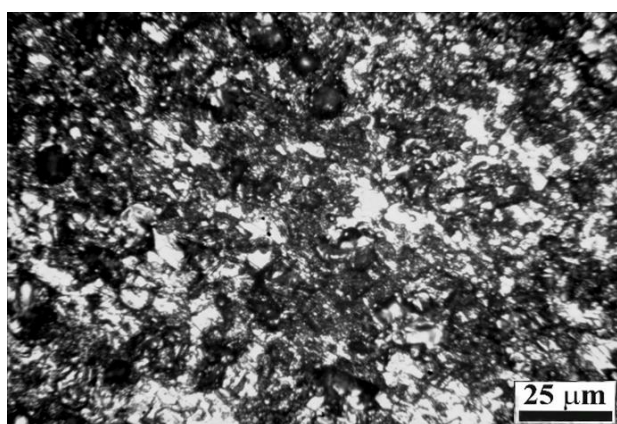
Таким чином, враховуючи дані ДТА, обґрунтованою температурою синтезу всіх лігатур є 1250 °С.

Результати оптичної мікроскопії зразків після термічного синтезу, наведені на рисунку 3.4, показують, що зміна вмісту феросилікомарганцю значно впливає на структуру синтезованих лігатур. Також, їх структура характеризується помітною пористістю. Так, на рисунках 3.4, а та 3.4, б присутні сферичні дрібні

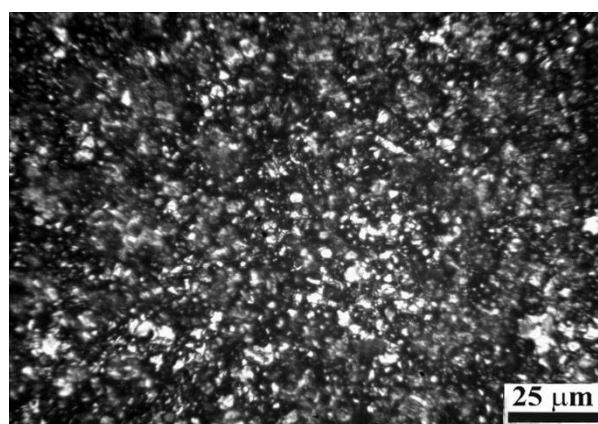
фази, які нагадують карбід титану. При цьому збільшення вмісту титану у вихідній шихті призводить до формування більшої кількості карбідної фази.

При додаванні 5 % (мас.) вуглецю структура (рис. 3.4, в) лігатури значно змінюється, з'являється більша кількість пор, що може свідчити про можливе окиснення титану в середовищі забрудненого аргону.

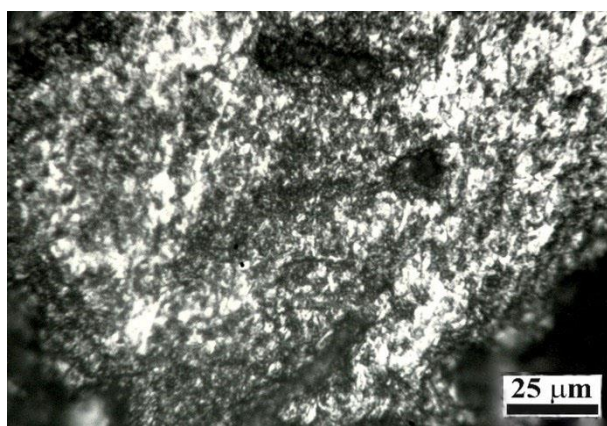
При додаванні 5 % (мас.) V_4C до системи TiH_2 – ФСМ мікроструктура значно змінюється: поряд з дрібними сферичними фазами з'являються витягнуті голкоподібні структури, які відповідають бориду титану.



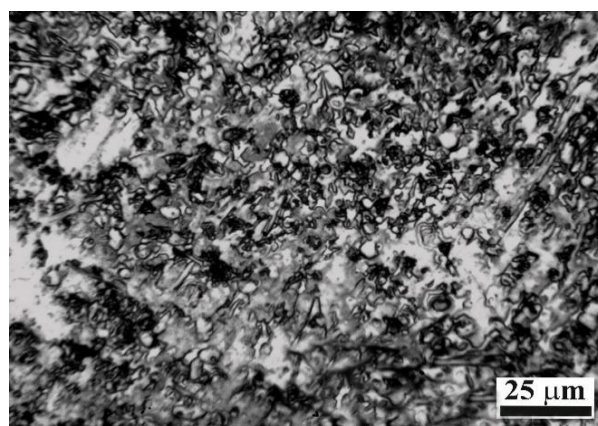
а



б



в

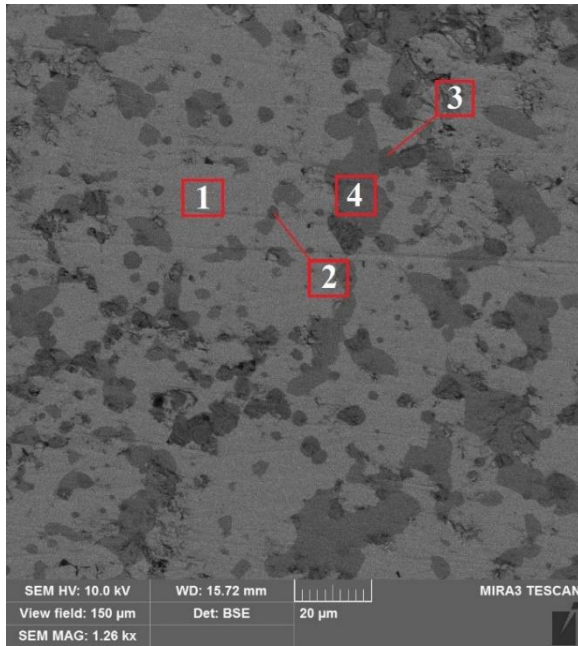


г

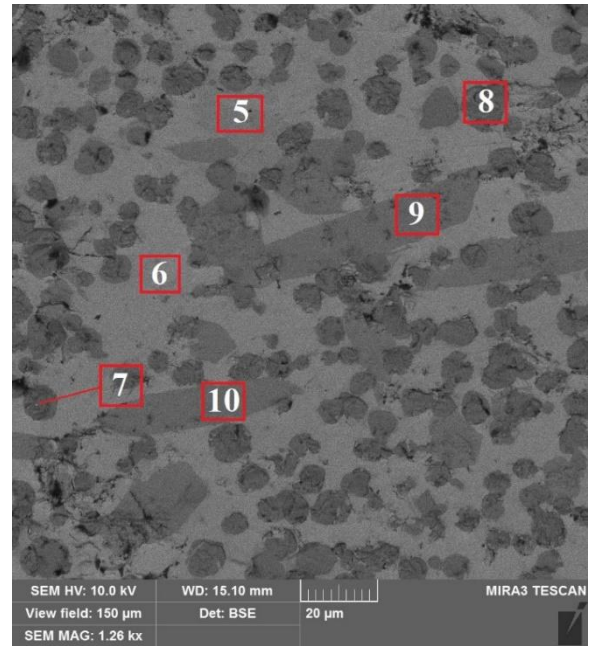
а – 50 TiH_2 – 50 ФСМ (% , мас); б – 65 TiH_2 – 35 ФСМ (% , мас);
в – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 С (% , мас); г – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 V_4C (% , мас)

Рисунок 3.4 - Мікроструктура зразків після реакційного синтезу в форвакуумній печі в середовищі аргону при 1250 °С

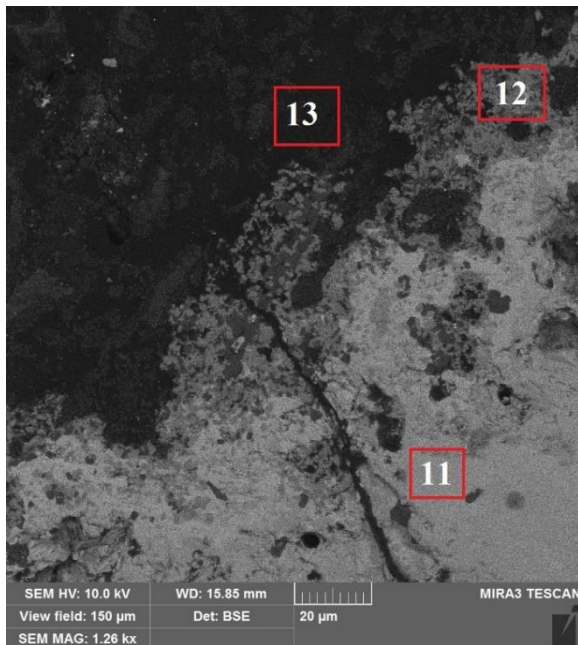
Для детального дослідження структури лігатур був проведений мікроструктурний аналіз (рис. 3.5) на скануючому електронному мікроскопі. Результати кількісного аналізу представлених елементів структури наведені у таблиці 3.1.



а



б



в

а – 50 TiH_2 – 50 ΦCM (% , мас);
 б – 65 TiH_2 – 35 ΦCM (% , мас);
 в – 65 TiH_2 – 30 ΦCM – 5 С (% , мас)

Рисунок 3.5 – СЕМ зображення лігатури після термічного синтезу в середовищі аргону

Результати мікроструктурного аналізу показали наявність в структурі синтезованих лігатур (рис. 3.5 а, б) досить рівномірно розподілених у сірій

матриці темних частинок зміцнюючої фази різного розміру, дисперсності та форми. Структура з рівномірно розподіленими сферичними частинками характерна для лігатури з вмістом 65 TiH₂ – 35 ФСМ (рис. 3.5, б). Поряд зі сферичними частинками в структурі наявні також продовгуваті сірі фази.

На рисунку 3.5, в також присутні три зони – світло-сіра, темно-сіра і темна. Можна припустити, що в ході термічного синтезу лігатури в середовищі аргону відбулося окислення матеріалу.

За результатами кількісного аналізу можна встановити, що основна складова світло-сірого поля на мікроструктурах утворена титаном і марганцем (згідно з табл. 3.1 та спектрами 1, 5 та 6, при цьому поряд з ними присутнє залізо та невелика кількість кремнію. Темно-сірі округлі частинки, від яких зняті спектри 2, 3, 7 та 8, відповідають карбїду титану, а продовгуваті сірі фази вказують на силїцид титану (спектри 4, 9 та 10). Спектр 12 вказує на утворення карбїдів титану на границі між вуглецем (спектр 13) та Mn-Ti інтерметалїдом (спектр 11) для системи 65 TiH₂– 30 ФСМ – 5 С (% мас).

Таблиця 3.1 – Вміст (% мас.) елементів в різних точках зразку синтезованих лігатур (див. рисунки 3.5)

№ спектру	Ti	Mn	Fe	Si	C	O
1	55,91	31,91	4,72	4,23	2,56	0,68
2	87,36	-	-	0,11	9,15	3,38
3	87,59	-	-	-	9,42	2,99
4	82,26	1,48	-	13,06	2,79	0,44
5	70,18	19,98	3,8	1,89	2,5	1,44
6	69,79	19,11	4,72	1,98	2,45	1,77
7	85,58	1,52	-	0,19	9,74	2,97
8	84,77	3,62	-	0,39	8,53	2,7
9	82,33	1,67	-	12,33	2,93	0,49
10	81,34	1,6	-	12,1	2,93	1,02
11	71,29	13,24	2,4	2,22	2,35	5,41
12	79,08	0,75	-	-	11,8	7,45
13	-	-	-	0,41	45,45	37,0

В разі введення в склад вихідної шихти 5 % (мас.) карбіду бору морфологія структури синтезованого сплаву помітно змінюється: на додачу до світлих глобулярних включень карбіду титану, з'являються включення голкоподібної форми, характерні для монобориду титану (рис. 3.6).

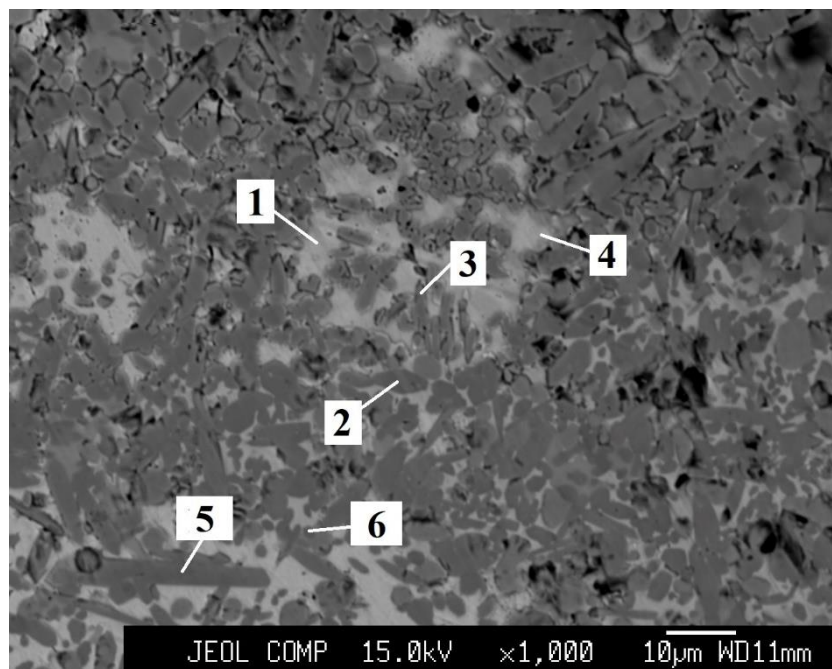


Рисунок 3.6 – СЕМ зображення лігатури 65 TiH₂– 30 ФСМ – 5 В₄С (% мас.) після термічного синтезу в середовищі аргону

Таблиця 3.2 – Вміст (% мас.) елементів в різних точках зразку синтезованих лігатур (див. рисунки 3.6)

	Ti	Mn	Fe	Si	B	C	Фаза
1	46,5	39,4	5,6	6,8	0,0	1,7	Ti ₄₇ (Mn,Fe,Si) ₅₃
2	57,3	0,5	0,1	0,3	40,5	1,4	TiB
3	50,2	3,9	0,5	0,7	44,1	0,7	TiB
4	40,4	34,2	4,9	6,3	0,0	14,1	Ti ₄₇ (Mn,Fe,Si) ₅₃
5	53,2	0,9	0,3	29,3	0,0	16,4	Ti ₅ Si ₃ C
6	60,1	0,2	0,1	0,0	0,0	39,7	TiC _{0,5}

Кількісний аналіз показав, що світло-сіре поле на фотографії мікроструктури 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас.) (рис.3.6) складається, головним чином, з титану і марганцю, що є матрицею матеріалу (табл. 3.2 спектри 1 та 4). Дрібні сірі округлі частинки (спектр 6) відповідають майже стехіометричному складу карбіду титану, а витягнуті голкоподібні зерна (спектри 2 та 3) представляють собою моноборид титану. Спектр 5 за своїм складом нагадує потрійний титанокремнієвий карбід – $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$, близький до стехіометричного складу такого з'єднання [148].

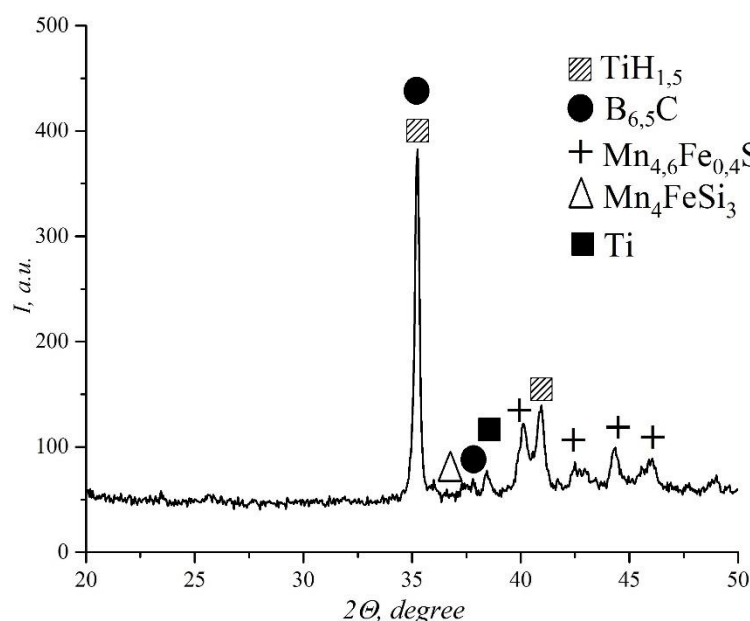
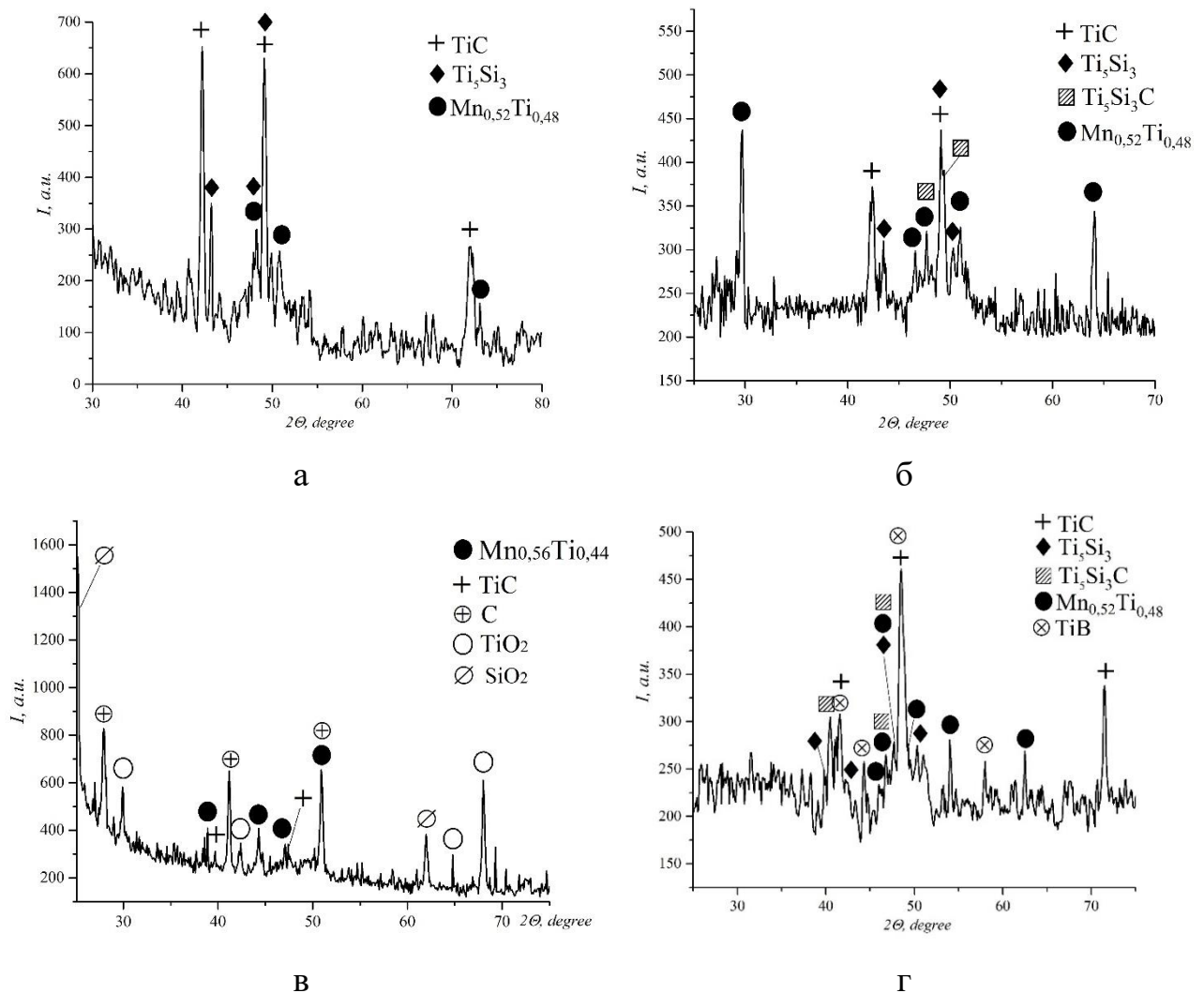


Рисунок 3.7 – Фрагмент дифрактограми вихідної порошкової суміші системи 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C

Фрагмент дифрактограми вихідної суміші рисунку 3.7 показав, що на рентгенограмі присутні рефлекси гідриду титану, феросилікомарганцю і карбіду бору. При чому, вихідний гідрид титану відповідає формулі $\text{TiH}_{1,97}$. ФСМ складається з двох фаз з гексагональною кристалічною структурою: $\text{Mn}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3$ та Mn_4FeSi_3 . Система В-С є предметом постійних досліджень і дискусій. Згідно з загальновизнаною фазовою діаграмою В-С [149], карбід бору, який відповідає формулі B_4C , є найбільш термодинамічно стійкою фазою у досить широкому діапазоні вмісту вуглецю — від приблизно 8,5 до 20,5 %, ат. С. Карбід бору зі

стехіометричною формулою $B_{13}C_2$ потрапляє в цей діапазон і був єдиним карбідом бору, ідентифікованим у вихідному порошку.

Результати рентгенофазового аналізу після термічного синтезу, представлені на рисунку 3.8, показали, що синтез порошкових сумішей при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ у форвакуумній печі у середовищі аргону призводить до формування гетерофазного складу. В процесі реакції гідриду титану і ферросилікомарганцю (рис. 3.8 а, б) відбувається активна взаємодія останнього з титаном з наступним утворенням інтерметалідних, силцидних та карбідних фаз.



а – 50 TiH_2 – 50 ФСМ (% , мас.); б – 65 TiH_2 – 35 ФСМ (% , мас.);
в – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 С (% , мас.); г – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% , мас.)

Рисунок 3.8 – Фрагменти дифрактограм синтезованих лігатур в середовищі аргону

Значний вплив на фазоутворення синтезованих сплавів також має співвідношення гідриду титану та ФСМ у вихідній суміші. При синтезі гідриду титану і ФСМ в однакових пропорціях (рис. 3.8 а) на рентгенограмах фіксуються рефлекси карбіду титану, силіциду титану та Ti-Mn інтерметаліду.

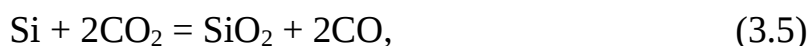
У сплаві, отриманому із суміші, що містить 65 TiH₂ –35 ФСМ (рис. 3.8 б), наряду з карбідом TiC та силіцидом Ti₅Si₃ титану, утворюється титанокремнієвий карбід Ti₅Si₃C, наявність якого було виявлено ще при дослідженні СЕМ зображення даного зразка (рис. 3.5, б). Слід зауважити, що на кривих ДТА (рис. 3.2) відсутній екзотермічний пік, пов'язаний з формуванням складного карбіду титану Ti₅Si₃C, що був виявлений при рентгенофазовому аналізі у зразках. Це дозволяє зробити висновок, що його утворення протікає або в процесі повільного охолодження вже після утворення TiC за реакцією $2\text{TiC (s)} + 4\text{Ti} + 3\text{Si(s)} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ [150], або ж Ti₅Si₃C формуються одночасно з частками карбіду титану і тоді їх екзотермічні піки збігаються. Також, варто звернути увагу на те, що незважаючи на зміну вмісту ФСМ в складі суміші, період ґратки карбіду титану залишається практично незмінним. Це підтверджується результатами XRD, які вказують на те, що TiC_{0,5} є однією з перших ідентифікованих фаз.

Дифракційна картина лігатури із введенням 5 % (мас.) С (рис. 3.8 в) значно змінюється. На дифрактограмі фіксуються рефлекси двоокису титану TiO₂ та кремнію SiO₂, також присутні рефлекси вільного вуглецю, деяка кількість карбіду титану та інтерметалідна фаза у вигляді Mn_{0,56}Ti_{0,44}, що повністю відповідає даним мікрорентгеноспектрального аналізу. Це свідчить про те, що у матеріалі відбулося окиснення. Незважаючи на проведення синтезу в атмосфері аргону та використання форвакуумної печі з першим ступенем вакууму, присутність домішок окислювальних газів (O₂, CO₂) у залишковому газі або матеріалах могла спричинити часткове окиснення титану під час нагрівання лігатури. Це пояснює виявлення фаз TiO₂ та SiO₂ на дифрактограмі:





При взаємодії газової фази з металом окислюються також інші елементи:



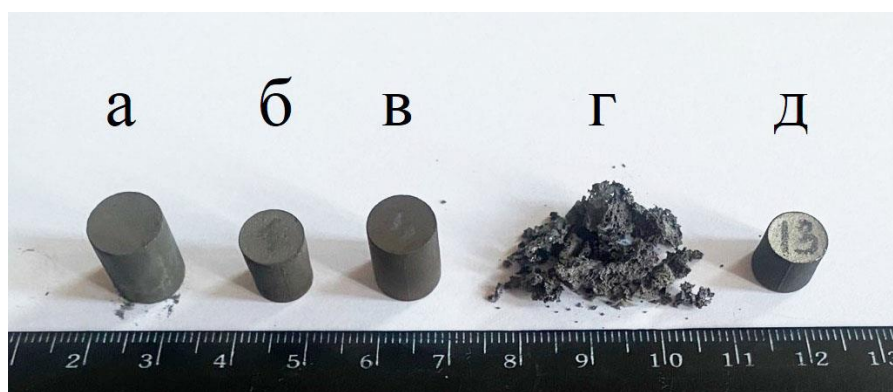
Кремній, у свою чергу, може вступати в реакцію з оксидом вуглецю, утворюючи як вторинний карбід, так і оксид кремнію, фаза якого зафіксована на рентгенограмі (рис. 3.8 в).

Незважаючи на окислювальне середовище, термодинамічні умови синтезу могли сприяти утворенню карбіду титану та інтерметалідного з'єднання на основі Ti-Mn. Локальні неоднорідності в матеріалі та градієнти концентрацій могли призвести до утворення фаз, які за певних умов виявилися термодинамічно більш стабільними, ніж оксиди.

При додаванні до вихідної суміші що містить 65 TiH₂ та 30 ФСМ (% мас.), карбіду бору (рис. 3.8 г) дифракційна картина суттєво змінюється. Крім наявності сполуки Mn_{0,56}Ti_{0,44} на рентгенограмі з'являються піки карбіду титану TiC_{0,5} та ромбічного бориду титану TiB. Слід зауважити, що дані фази стають основними фазами даного складу. Крім того на дифрактограмі фіксуються піки силіциду Ti₅Si₃ та потрійного титанокремнієвого карбіду Ti₅Si₃C.

3.1.2 Взаємодія компонентів сумішей системи $\text{TiH}_2\text{-Mn-Si-Fe-C(B)}$ у вакуумі

Синтез лігатури у вакуумі призводить до деяких відмінностей у формуванні фазо- та структуроутворення. Порівняно із синтезом у середовищі аргону, у випадку вакуумного синтезу спостерігається явище усадки (рис. 3.9 б, в, д), що відзначається зменшенням об'єму та розміру отриманих сплавів після синтезу (рис. 3.9).



а – пресовка; б – 65 TiH_2 – 35 ФСМ (% мас); в – 50 TiH_2 – 50 ФСМ (% мас);
г – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 С (% мас); д – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас)

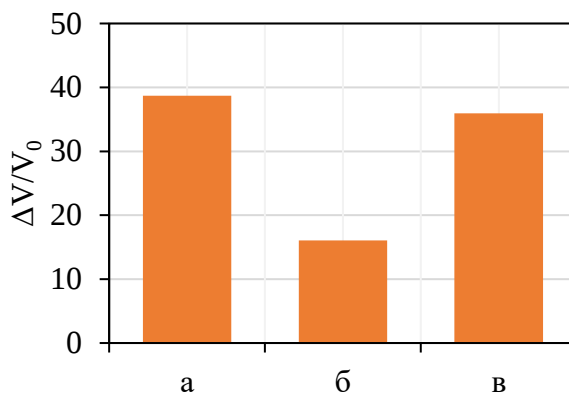
Рисунок 3.9 - Зовнішній вигляд лігатури після реакційного синтезу у вакуумі при 1250 °С

Ущільнення зразків (рис. 3.9 б, в, д) обумовлено механізмом рідкофазного спікання внаслідок екзотермічної реакції взаємодії титану та ФСМ. На перебіг процесу рідкофазного спікання основний вплив мають такі фактори, як здатність карбідів розчинятися в матриці, взаємодія між компонентами тугоплавкої основи та змочуваність карбідної фази рідкою фазою. Зменшення кута змочування можливе за рахунок активованого спікання при вищих температурах та введення активуючих добавок, зокрема карбіду бору, який і прискорює процес ущільнення. Встановлено, що максимальна усадка спостерігається для зразків 65 TiH_2 –

35 ФСМ та 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (рис. 3.10 а, в), що пояснюється утворенням значної кількості рідкої фази і реалізацією механізму рідкофазного спікання.

Лігатура 50 TiH_2 – 50 ФСМ (рис. 3.10, б) має найменшу усадку, що може бути обумовлено зменшенням розчинності карбідів у рідкій фазі і погіршенням змочування. Показано [151], що однією з основних причин дифузійного зростання при рідкофазному спіканні може бути дифузія одного з компонентів з рідкої фази в тверду, не скомпенсована зустрічним дифузійним потоком. Цей процес призводить до своєрідного «розбухання» частинок твердої фази, що і проявляється в збільшенні об'єму пористого тіла.

Утворення інтерметалідів у присутності рідкої фази може призвести до так званого тиску кристалізації, що надає розпираючу дію на пористе тіло. Інтенсифікація об'ємної усадки в присутності рідкої фази можлива лише тоді, коли остання добре розтікається по поверхні твердих частинок, проникає на міжзеренну поверхню та фактично ізолює тверді частинки одна від одної [152].



а – 65 TiH_2 – 35 ФСМ (% , мас); б – 50 TiH_2 – 50 ФСМ (% , мас);

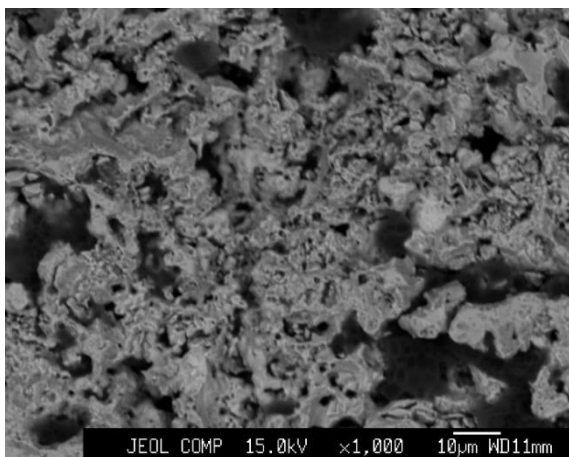
в – 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% , мас)

Рисунок 3.10 - Вплив складу вихідної шихти на об'ємну усадку матеріалів

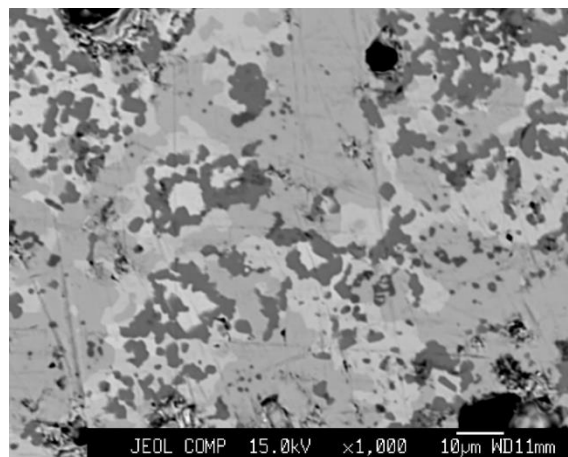
Повне ущільнення за рахунок перегрупування твердих частинок може бути досягнуто при кількості рідкої фази 30...35 % (об.). Якщо вміст рідкої фази менший, ущільнення досягається завдяки процесу розчинення і осадження [73].

Лігатура з використанням 5 % (мас.) вуглецю (рис. 3.9, г) за зовнішнім виглядом нагадує спінену губку. Під час синтезу у вакуумній печі відбувається екзотермічна реакція, яка супроводжується значним виділенням тепла, при якому реакційна хвиля поширюється безперервно по всьому об'єму суміші при локальному запуску реакції [153]. Згідно класифікації [153] реакція порошкових екзотермічних композицій може здійснюватися у вакуумі або інертному газовому середовищі для одержання карбідів, боридів та силіцидів. Висока температура, що виникає під час екзотермічних реакцій, сприяє активізації дифузійних процесів у матеріалах, що призводить до підвищення швидкості реакцій та перерозподілу компонентів сплаву.

Аналіз мікроструктури спечених у вакуумі лігатур, отриманих з використанням гідриду титану та феросилікомарганцю, показав їх значну відмінність, порівняно із синтезом у середовищі аргону. Структура лігатури складу 50 TiH_2 – 50 ФСМ (% мас) (рис. 3.11, а) складається переважно із інтерметалідних фаз і характеризується значною поруватістю. Згідно даних [151] в системі, яка відповідає стехіометричному співвідношенню компонентів (50 %, ат. титану), утворена в результаті контактного плавлення рідка фаза буде нерівноважною по відношенню як до титану, так і до заліза, що призведе до процесів рідкофазного переносу заліза до титану, а титана до заліза. На межах твердої та рідкої фаз почнеться інтенсивне утворення інтерметалідів, що супроводжується виділенням тепла та зменшенням вільної енергії Гіббса системи в цілому.



а

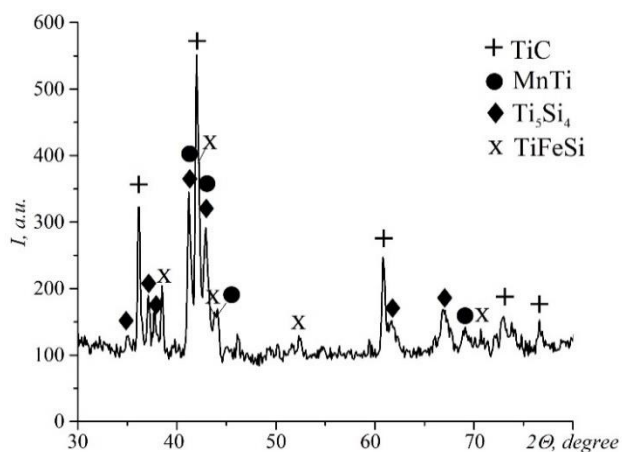


б

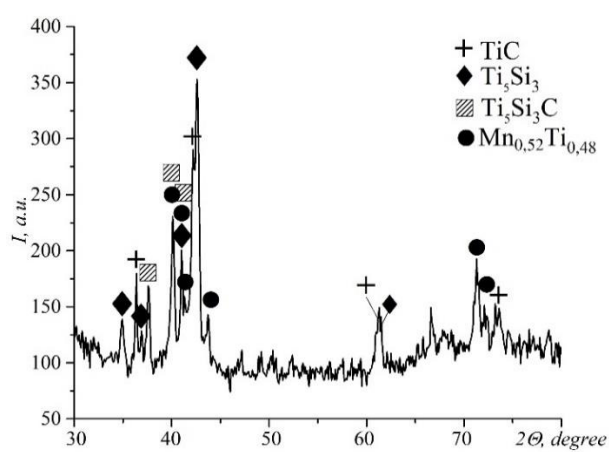
а – 50 TiH_2 – 50 $\Phi\text{СМ}$; б – 65 TiH_2 – 35 $\Phi\text{СМ}$ (% , мас)

Рисунок 3.11 – Мікроструктура спечених у вакуумі лігатур

Лігатура, отримана із порошкової суміші 65 TiH_2 – 35 $\Phi\text{СМ}$, характеризується наявністю рівномірно розподілених в матричній фазі головним чином близьких до сферичної форми карбиду титану (середній розмір ≈ 2 мкм) та незначної кількості силіцидних фаз із середнім розміром близько $10\div 20$ мкм (рис. 3.11 б).



а



б

а – 50 TiH_2 – 50 $\Phi\text{СМ}$; б – 65 TiH_2 – 35 $\Phi\text{СМ}$ (% , мас)

Рисунок 3.12 - Фрагменти дифрактограм синтезованих лігатур у вакуумі

Рентгеноструктурний аналіз отримаєх сплавів (рис. 3.12, б) дозволив ідентифікувати в їх складі карбід титан, силіцид титану та інтерметалідні фази.

Силіцидна фаза у сплаві 50 TiH_2 – 50 ФСМ представлена Ti_5Si_4 з тетрагональною ґраткою ($a = 0,6713$ нм, $c = 1,2171$ нм), також на дифрактограмі ідентифікуються лінії ромбічного інтерметаліду TiFeSi та рефлекси інтерметаліду MnTi (рис. 3.12, а). Утворення інтерметаліду системи титан – залізо відбувається за рахунок контактного плавлення, при цьому рідка фаза починає проростати кристалами інтерметаліду. Це локалізує рідку фазу в області контактів титан – залізо і не дає їй можливості розтікатися і оточувати частинки твердих фаз [151]. Основною фазою сплаву є карбід титану, параметр кристалічної ґратки якого становить $0,4307$ нм, що відповідає складу вуглецю в карбіді $0,55$.

У сплаві з 65TiH_2 – 35 ФСМ, вміст карбіду титану (параметр ґратки TiC $0,4280$ нм) в складі зменшується, силіцидна фаза представлена Ti_5Si_3 гексагональною ґратки ($a = 0,7448$ нм, $c = 0,5114$ нм). Інтерметалід системи Mn-Ti представлений у вигляді сполуки $\text{Mn}_{0,42}\text{Ti}_{0,48}$. Крім вищеописаних фаз на рентгенограмі з'являються рефлекси потрібної сполуки титанокремнієвого карбіду $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ гексагональної структури (рис. 3.12, б).

Аналіз мікроструктури (рис. 3.13) спечених композитів у вакуумі при температурі 1250°C , виготовлених із порошків гідриду титану, ФСМ та 5% (мас.) вуглецю, показав їх значну відмінність порівняно з композитами, виготовленими у середовищі аргону.

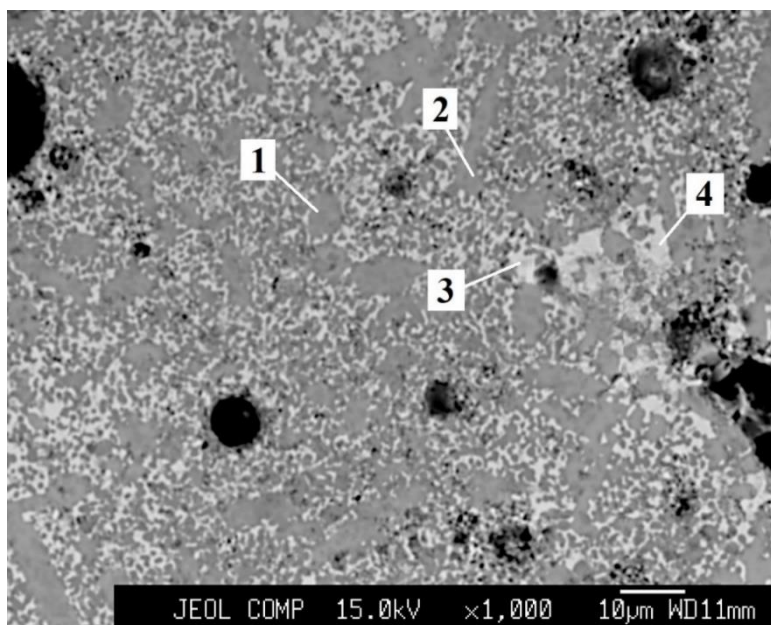


Рисунок 3.13 – Мікроструктура спечених у вакуумі лігатури системи 65 TiH₂–30 ФСМ–5 С (% мас)

Таблиця 3.3 – Вміст (% мас.) елементів в різних точках зразку синтезованої лігатури 65 TiH₂–30 ФСМ–5 С (% мас)

№ спектру	Ti	Mn	Fe	Si	C	O
1	73,54	2,64	4,1	0,7	18,201	0,82
2	74,97	0,28	0,43	13,6	9,34	1,38
3	76,36	11,89	5,33	0,249	3,75	1,99
4	68,61	15,872	10,737	0,81	2,5	1,44

Згідно мікрорентгеноспектрального аналізу, світло-сірі ділянки структури представлені карбідом титану (табл. 3.3, спектр 1) у вигляді сферичних частинок, а також силіцидною фазою (табл. 3.3, спектр 2), яка має продовгувату форму. Світла фаза представлена інтерметалідом Ti(Mn,Fe,Si)_y і складається з титану, марганцю та заліза (табл. 3.3 спектр 3 та 4). Процес взаємодії порошкової суміші може відбуватись за рахунок теплових потоків плавлення найбільш легкоплавких компонентів (ферросилікомарганцю), що забезпечується тепловими потоками із зони горіння. Можна припустити, що рідкі метали, шляхом капілярного розтікання, вступають у контакт з твердими частинками

вуглецю та феросилікомарганцю, що може спричинити реакцію утворення карбіду титану TiC [153].

Дифракційна картина композиційного матеріалу 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 С (% мас) добре узгоджується з мікрорентгеноспектральним аналізом і представлена в основному карбідом титану типу $\text{TiC}_{0,55}$ і силіцидом титану гексагональної ґратки Ti_5Si_3 (рис. 3.14). Також присутні рефлекси інтерметаліду Mn_2Ti типу фази Лавеса C14.

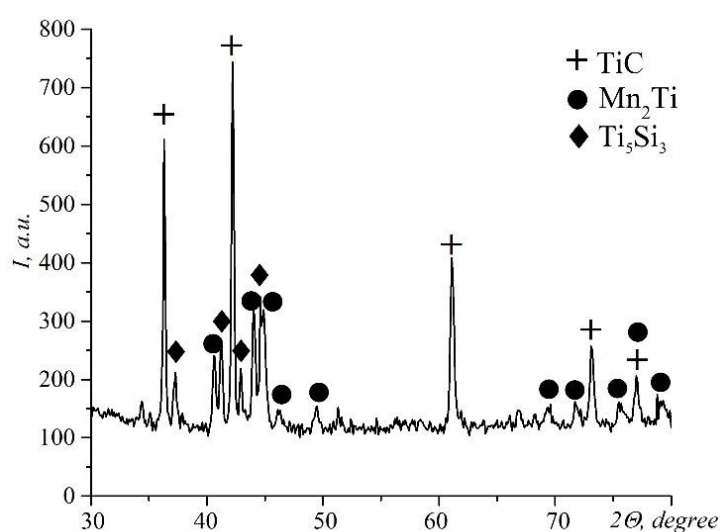
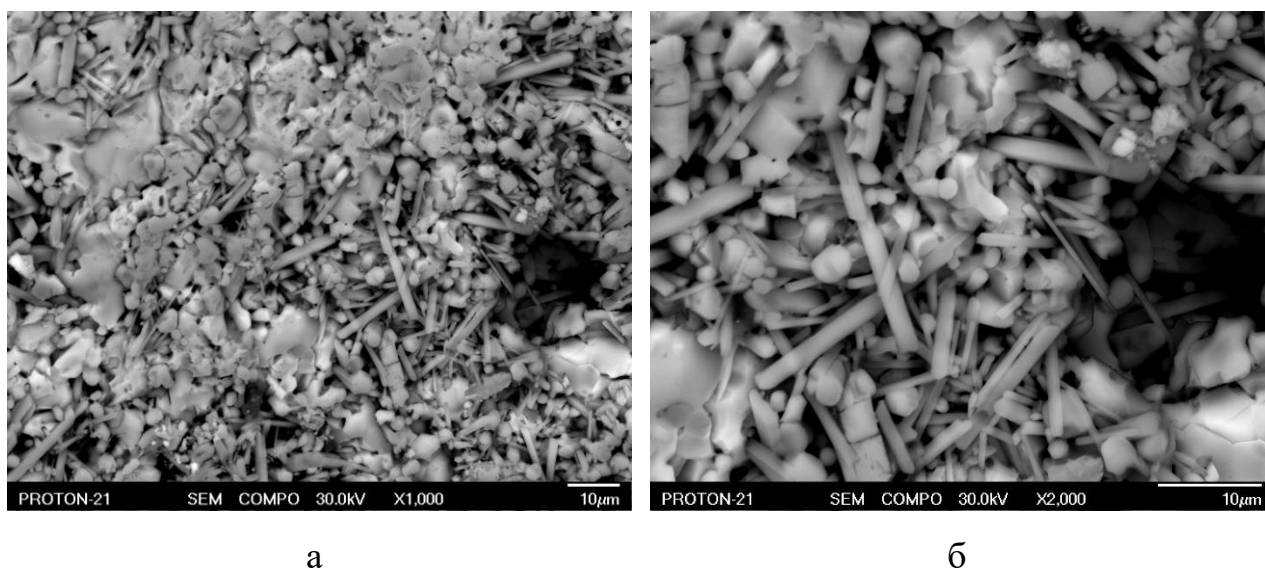


Рисунок 3.14 - Фрагмент дифрактограми синтезованої у вакуумі лігатури системи 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 С (% мас)

При введення до складу гідриду титану та ФСМ 5 % (мас.) карбіду бору B_4C суттєвих змін у формування фазового складу не відбувається (порівняно із синтезом у середовищі аргону). Як і при синтезі порошкових сумішей системи 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас) в середовищі аргону (див. рис. 3.6), титан активно взаємодіє з ферросилікомарганцем з наступним утворенням гетерофазної структури. Мікроструктура композитів (рис. 3.15), спечених із додаванням карбіду бору відзначається наявністю високодисперсних частинок монобориду титану голкоподібної форми з розміром частинок 10-20 мкм, незначною кількістю дисперсних глобулярних зерен карбіду титану (3 – 5 мкм),

відносно великі включення розміром 20-40 мкм, які можна ідентифікувати як силіцид титану, та матрична фаза на основі інтерметаліду $\text{Ti}(\text{Mn,Fe,Si})_y$.



а – $\times 100$; б – $\times 2000$

Рисунок 3.15 – Мікроструктура синтезованої у вакуумі при 1250 °С лігатури системи 65 TiN_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% , мас) у вторинних електронах при різних збільшеннях

Враховуючи те, що карбід бору є одним з найбільш хімічно стійких сполук і має температуру плавлення більше 2750 °С, що затрудняє процеси дифузії при спіканні у твердій фазі. Можна припустити, що реакція в цій системі відбувається при дифузії компонентів через рідку фазу, тобто значно швидше, ніж при утворенні твердого шару продуктів реакції [151]. Авторами [147] припущено, що еволюція мікроструктури контролюється дифузією вуглецю та бору в титані. При чому, коефіцієнт дифузії вуглецю в титан при температурі 1200 °С приблизно на три порядки вищий, ніж бору в титані.

Зважаючи на високу термічну стабільність B_4C , автори роботи [154], стверджують, що B_4C розчиняється в рідкій фазі, а не плавиться. Тому, на початковій стадії після розчинення B_4C частинки карбиду бору в контакт з титаном дисоціюють з утворенням карбідних і боридних фаз:



Однак утворення TiB_2 рідко спостерігається в літературі, оскільки має тенденцію реагувати з матрицею Ti , що призводить до утворення TiB відповідно до реакції:



Крім того, згідно з розрахунками, проведеними Tian et al. [155], ентальпія утворення реакції та вільна енергія Гіббса є від'ємними для обох реакцій, але вільна енергія Гіббса, пов'язана з реакцією (3.13), є нижчою, ніж пов'язана з реакцією (3.14).

Як тільки активність бору перевищує межу розчинності, відбувається така реакція заміщення:



Згідно статті [147], враховуючи повільну дифузію бору (порівняно з вуглецем), TiB утворюється лише поблизу початкових частинок B_4C , а непрореагований Ti та $\text{TiC}_{0.55}$ виконують роль активних центрів для взаємодії з вуглецем, який не використовується у реакції, забезпечуючи стабільність процесу, відповідно до реакцій:



Висока неоднорідність і специфічна морфологічна структура матеріалу, що утворюється при використанні гідриду титану, обумовлені розмірами

частинок вихідних матеріалів і властивостями боридної сполуки B_4C . Як показано в роботі [147] використання великих титанових порошків (до 40 мкм) разом із дрібними порошками карбіду бору (6-10 мкм) призводить до заповнення міжчастинкових просторів титану нерухомими частинками карбіду бору. У процесі ущільнення матеріалу відбувається деформація міжчастинкових порожнин, які зменшуються перпендикулярно напрямку дії сили. Водночас дрібні частинки B_4C адаптуються до нової форми проміжків між частинками титану, що призводить до утворення неоднорідної структури (рис. 3.15). Оскільки дифузія бору відбувається досить повільно, борвмісна фаза, зазвичай локалізована навколо початкових областей B_4C .

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3.16, табл. 3.4) вказують на складну багатофазну структуру матеріалу, яка включає голкоподібний борид титану (спектр 5, 6), карбіду титану (спектр 3) та карбосиліцид титану (спектр 4), Спектри 1 та 2 вказують на утворення інтерметаліду типу $Ti_x(Mn,Fe,Si)_y$. Зважаючи на те, що атоми δ -Mn (ОЦК) і γ -Mn (ГЦК) мають подібні кристалічні структури з δ -Fe і γ -Fe відповідно і утворюють між собою неперервні тверді розчини [156], атоми заліза можуть займати вузли кристалічної ґратки марганцю без значних спотворень. [157]. Це призводить до утворення твердих розчинів заміщення, де атоми заліза та марганцю статистично розподілені по вузлах кристалічної ґратки титану. Також, згідно мікрорентгеноспектрального аналізу в зазначеному інтерметаліді окрім марганцю та заліза присутня певна кількість кремнію. З огляду на область гомогенності в системі титан-кремній, можна припустити, що частина кремнію розчиняється в титані за умов даного синтезу.

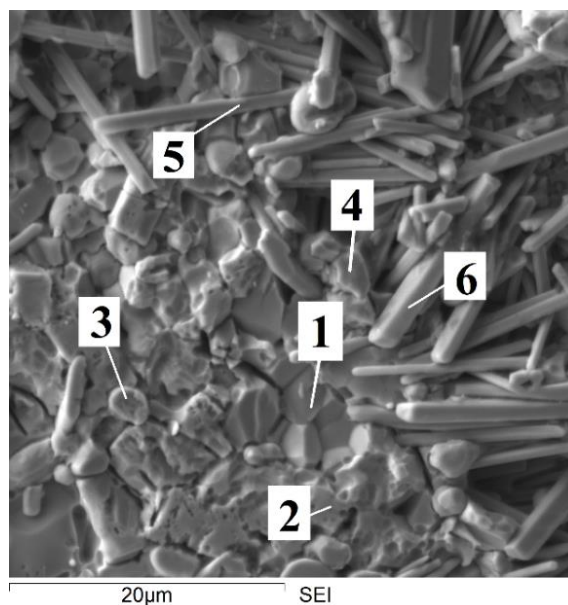


Рисунок 3.16 – СЕМ зображення лігатури 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас.) після термічного синтезу у вакуумі

Таблиця 3.4 – Вміст (% ат.) елементів в різних точках зразку синтезованої лігатури 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас.)

№ спектру	Ti	Mn	Fe	Si	B	C	Фаза
1	34,6	30,0	5,5	5,7	13,8	10,5	$\text{Ti}_x(\text{Mn,Fe,Si})_y$
2	34,0	31,6	6,1	7,6	11,9	8,9	$\text{Ti}_x(\text{Mn,Fe,Si})_y$
3	47,2	–	–	–	17,4	35,4	TiC
4	49,7	1,2	–	28,1	11,1	10,0	$\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$
5	38,8	–	–	–	55,4	5,8	TiB
6	39,4	–	–	–	52,6	8,0	TiB

На рисунку 3.17 наведена карта розподілу елементів в композиційному матеріалі 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас.).

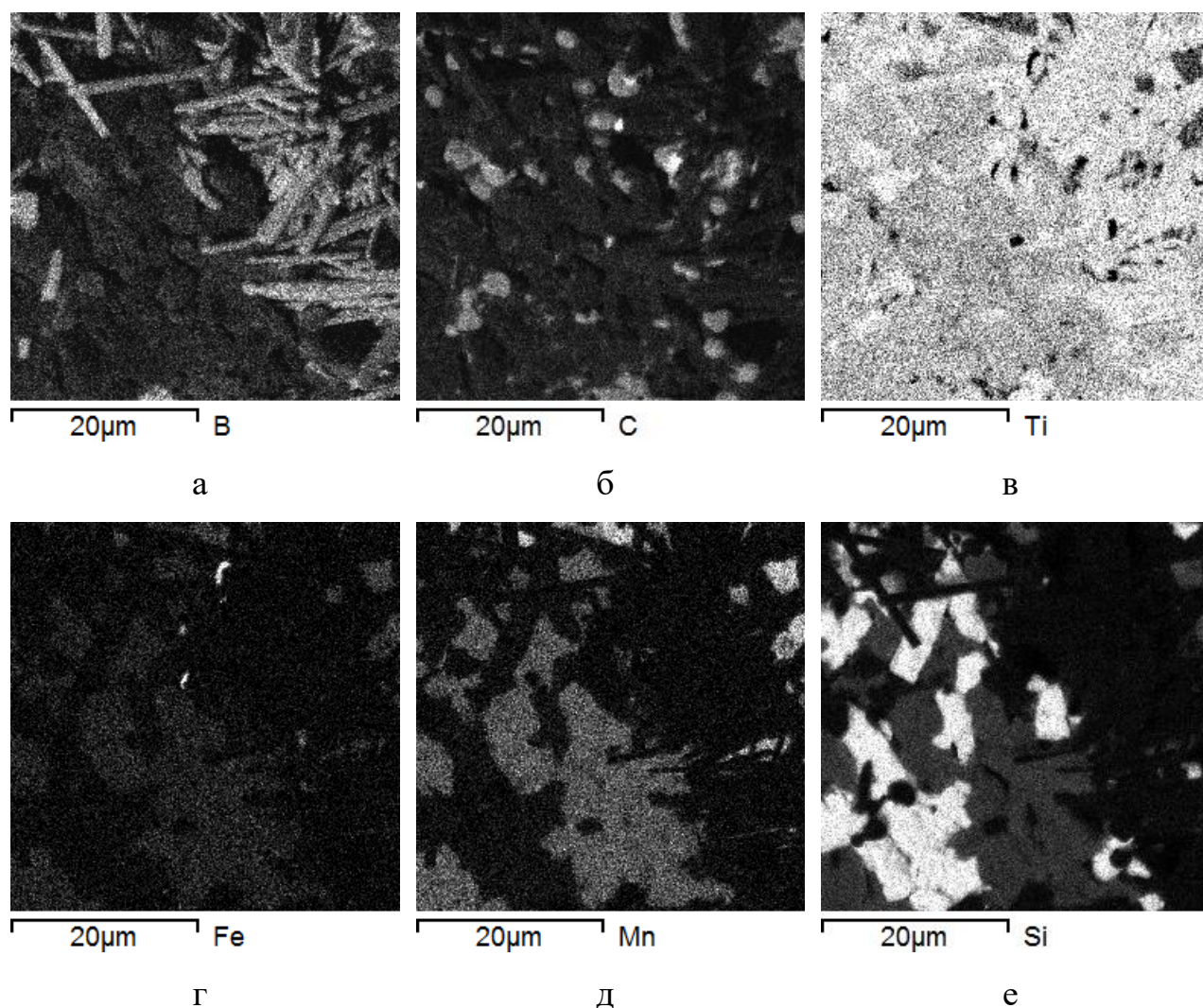


Рисунок 3.17 – Розподіл бору (а), вуглецю (б), титану (в), заліза (г), марганцю (д) та кремнію (е) в композиційному матеріалі 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C (% мас)

Аналіз карти розподілу титану (рис. 3.17, в) демонструє суцільний фон за винятком декількох місць. Більшість елементів, зображених на рис. 3.17 також не підсвічуються, що може свідчити про наявність пор в цих місцях. На карті видно, що бор знаходиться в межах голок (рис. 3.17, а), утворюючи з титаном моноборид титану. Вуглець взаємодіє з титаном, утворюючи карбід титану, що підтверджуються округлими світлими ділянками на карті розподілу елементів (рис. 3.17, б). Чітко підсвічується кремній, утворюючи з титаном силіцид титану (рис. 3.17, е). Залізо та марганець спостерігаються в одній і тій же області (рис. 3.17, г, д), причому, марганець має яскравіше забарвлення (рис. 3.17, д), що може

свідчити про його домінуючу присутність у інтерметалідній фазі ($\text{Ti}_x(\text{Mn,Fe,Si})_y$), а також про можливість кристалографічного заміщення атомів марганцю атомами заліза в структурі. Окрім інтенсивного білого світіння кремнію в областях з титаном, спостерігається менш інтенсивне світіння кремнію в зонах, що містять марганець та залізо, що (рис. 3.17, е) підтверджує його часткове розчинення в титані.

Синтез лігатури з 5 V_4C (% мас) у вакуумі не призводить до суттєвих змін у фазовому складі, що підтверджується результатами дифрактометрії (рис. 3.18). У структурі також реалізується процес рідкофазного спікання, а зміни фазового складу залишаються незначними. Проглядається деяка відмінність у формуванні боридних та силіцидних фаз титану. Основною фазою сплаву є борид титану з ромбічною ґраткою, при цьому вміст карбіду та силіциду титану зменшується.

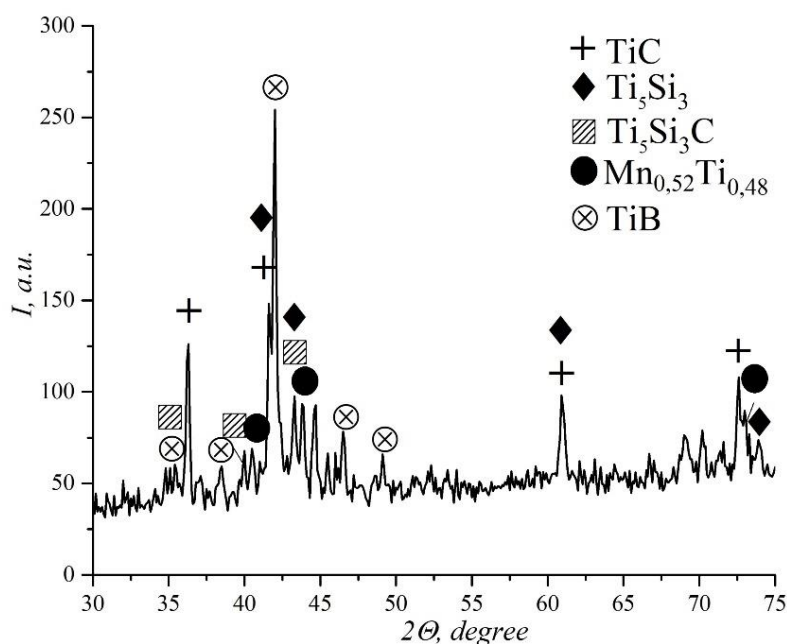


Рисунок 3.18 - Фрагмент дифрактограми синтезованої у вакуумі лігатури системи 65 TiH_2 –30 ФСМ – 5 V_4C (% мас)

3.2 Вплив кількості карбіду бору на ущільнення та формування структури спеченого багатокомпонентного титаноматричного композиту

Відомо, що навіть невеликі добавки бору ($\leq 0,5$ % (мас.)) значно впливають на мікроструктуру та властивості титанових сплавів [158]. При легуванні титану бором понад 1,64 % (мас.) формується тугоплавка TiB-фаза, яка зміцнює металеву матрицю, що підвищує жароміцність титанових сплавів [159-161]. Диборид титану має високий модуль Юнга, що важливо для титанових сплавів, які мають відносно низький модуль пружності, високу міцність та близький до титану коефіцієнт термічного розширення [6, 162].

Розмір і кількість фаз у композиті, що формується внаслідок дифузійної взаємодії, залежать від концентрації вихідних компонентів, температури та часу. При температурах понад 1000 °C відбувається реакційна взаємодія в режимі самогоріння з виділенням великої кількості тепла. Тому, важливо дослідити вплив вмісту карбіду бору у вихідній порошковій шихті на фазовий склад та особливості формування структури багатокомпонентних титаноматричних композитів, отриманих реакційним термічним синтезом із суміші порошків гідриду титану та феросилікомарганцю (ФСМ).

В якості вихідних матеріалів в роботі використовувалися порошки гідриду титану (марки ПТХ-80) з розміром частинок ≤ 63 мкм, ФСМ марки МнС-17 з розміром частинок ≤ 80 мкм і карбіду бору (розмір частинок ≤ 50 мкм).

Пресування шихти здійснювали у металевій розбірній прес-формі при 600 МПа. Термічний синтез проводили у вакуумній печі у дві послідовні стадії: спочатку нагрівали до 600 °C з витримкою 30 хвилин для видалення основної кількості водню, а потім проводили подальше нагрівання до 1250 °C з витримкою протягом 1 години.

Раніше нами було описано, що реакції в системі відбувається в присутності рідкої фази. При цьому спікання пресовок із вмістом у складі 5 % (мас.) B_4C супроводжується об'ємною усадкою ($K_{ус.} = 35$ %, див. рис. 3.10, в). Зміна

кількості введеного карбіду бору призводить до зміни поруватості спеченого композиту (рис. 3.19). Так, наприклад, введення всього 2 % (мас.) B_4C приводить до найкращих значень поруватості (рис. 3.19). Збільшення вмісту карбіду бору до 4 % (мас.) приводить до зменшення щільності і, як наслідок, до збільшення пористості. Зростання пористості спеченого композиту, зі збільшенням вмісту у вихідній шихті суміші карбіду бору, може бути обумовлено, як незавершеністю процесів ущільнення при синтезі матеріалу, так і структурно-фазовими перетвореннями, які можуть привести до розпухання (тобто утворення пор) при нагріванні матеріалу.

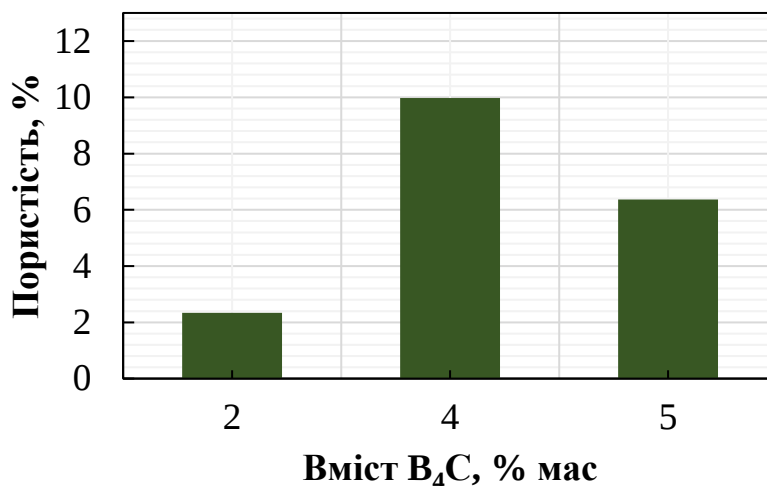
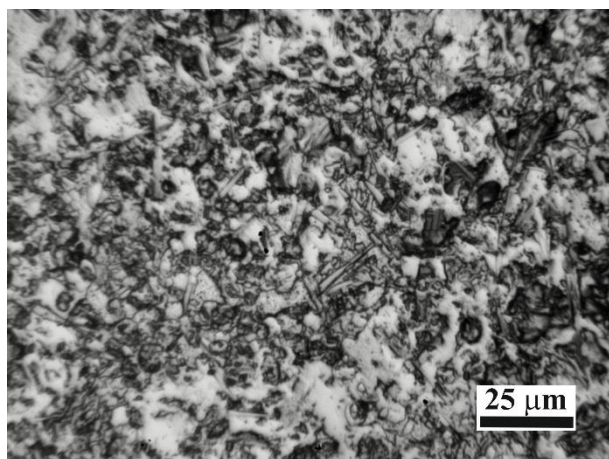


Рисунок 3.19 – Вплив кількості B_4C на пористість компактів синтезованих із порошків TiH_2 та ФСМ при 1250 °C

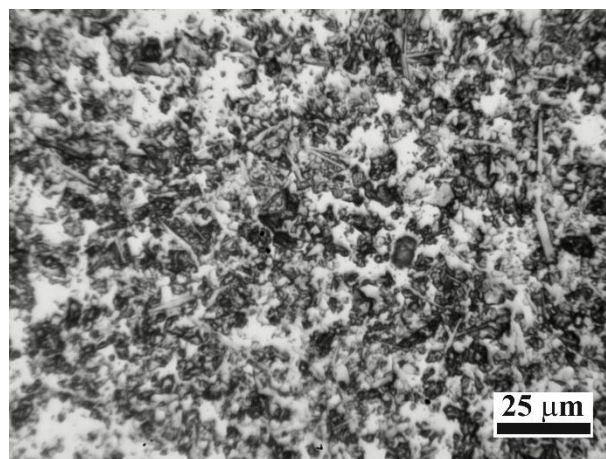
Структура спечених сплавів, синтезованих із суміші гідрид титану з феросилікомарганцем і різною кількістю карбіду бору характеризується наявністю помітної залишкової пористості, а також значною кількістю β -фази відносно рівномірно розподіленої в матричній α -фазі (рис. 3.20).

Синтезовані компакти являють собою матрицю з інтерметалідної фази $Ti-Mn$ (рис. 3.20). При синтезі в умовах вакууму за рахунок проходження екзотермічної реакції відбувається утворення голкоподібних боридних фаз,

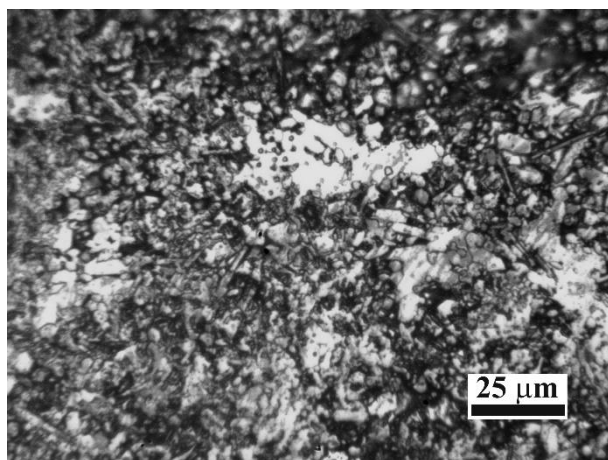
силіцидних фаз та карбіду бору. При чому, при збільшенні в вихідній шихті B_4C призводить до утворення більшої кількості голкоподібного бориду титану та в збільшення кількості карбідної фази. Також, збільшення вмісту карбіду бору у вихідній шихті призводить до деякого диспергування структури (рис. 3.20).



a



6



B

$$a - 2 B_4C; \bar{6} - 4 B_4C; B - 5 B_4C$$

(%, мас.)

Рисунок 3.20 - Мікроструктури синтезованих компактів з різним вмістом B_4C

За результатами рентгенофазового аналізу зразків, спечених при 1250 °C з вихідної шихти з 2 % (мас.) карбіду бору, превалюючою фазою рентгенівського спектру рентгенограми є силіцид титану Ti_5Si_3 . У фазовому складі сплаву відзначається наявність виразних піків інтерметаліду $Mn_{0,52}Ti_{0,48}$, карбіду TiC та невелика кількість монобориду титану TiB (рис. 3.21).

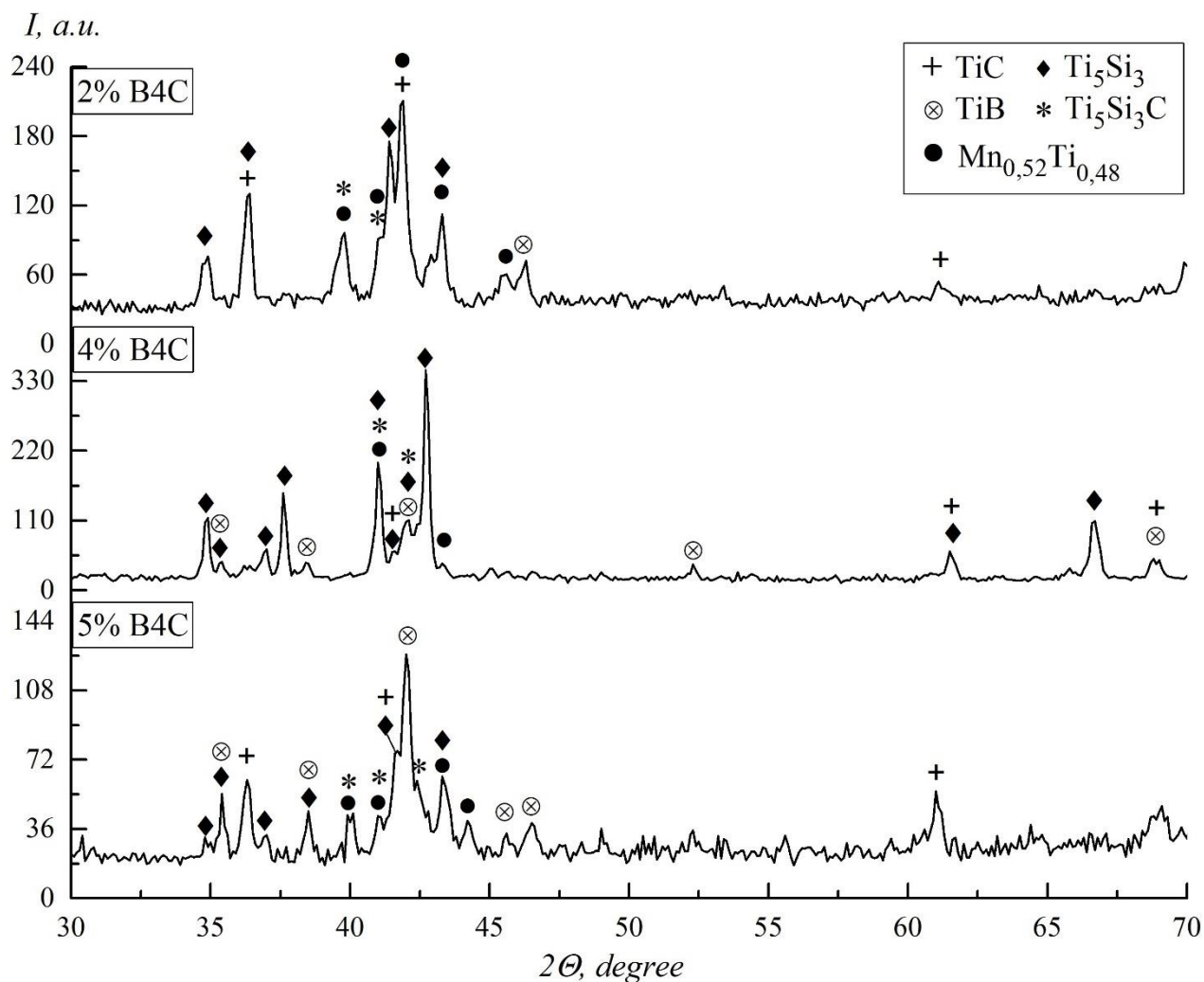


Рисунок 3.21 – Фрагменти дифрактограм синтезованих лігатур з порошку TiH₂ та ФСМ з різним вмістом B₄C після реакційного синтезу у вакуумі при 1250 °C

Зі збільшенням кількості карбіду бору в шихті до 4 % (мас.) фазовий склад зразків дещо змінюється. Зростає кількість та інтенсивність ліній орторомбічного монобориду титану. Основною фазою сплаву лишається силіцидна фаза Ti₅Si₃, і збільшується інтенсивність карбосиліцидної фази Ti₃SiC₂.

При подальшому збільшенні вмісту карбіду бору в шихті до 5 % (мас.) у синтезованому сплаві помітно підвищується інтенсивність піків орторомбічної монобориду титану (який стає основною фазою сплаву), тоді як інтенсивність

ліній інтерметаліду $\text{Mn}_{0,56}\text{Ti}_{0,44}$ та силіциду титану Ti_5Si_3 зменшується. З'являються додаткові самотійні піки карбіду титану.

Для оцінки загальної твердості композиту проводилося дослідження твердості по Роквелу (рис. 3.22) для пресовок, спечених з суміші порошків гідриду титану, ФСМ та карбіду бору (2, 4, та 5 % (мас.)).

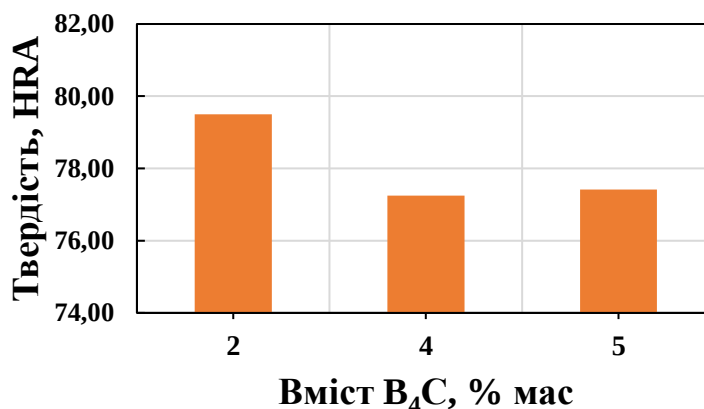


Рисунок 3.22 - Залежність твердості спечених зразків від вмісту карбіду бору у вихідній шихті

Попередня оцінка механічних властивостей термічно синтезованих матеріалів показала, що сплави всіх трьох складів, незважаючи на наявність помітної залишкової пористості, відрізняються досить високими значеннями твердості, що передбачає можливість ефективного використання таких сплавів як триботехнічних матеріалів з підвищеним опором зносу. Слід зазначити, що найбільшим значенням твердості (до 81 HRA) (рис. 3.22) характеризується сплав, отриманий із суміші з 2 % (мас.) B_4C . Дещо менші значення твердості (75-77 HRA) для сплавів, спечених із сумішей з великим вмістом карбіду бору (4 і 5 %, мас.), незважаючи на наявність у їх складі більшого вмісту твердих високомодульних боридних і карбідних фаз титану, обумовлена, більшою пористістю (див. рис. 3.19 такого композиту порівняно зі сплавом із меншим вмістом твердої фази).

3.3 Вплив режимів механоактивованої шихти на структуру та фазовий склад композитів системи TiH_2 -ФСМ- B_4C

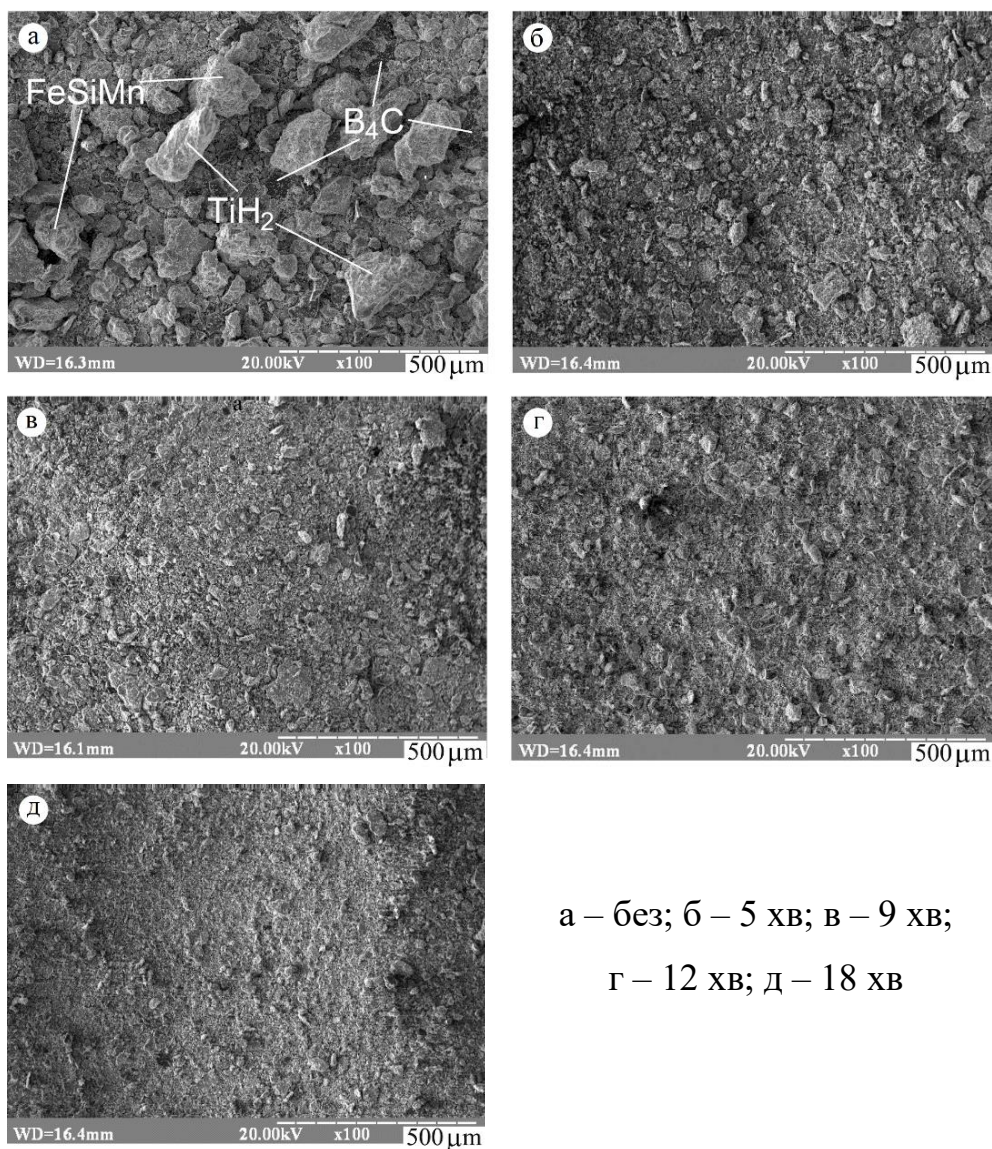
Значно пришвидшити дифузійні процеси під час спікання можна, приводячи структуру вихідних порошків до суттєво нерівноважного (метастабільного) стану механолегкуванням (механоактивацією) [163, 164], коли вдається не тільки отримувати високодисперсні та високоактивні порошки, але й синтезувати композиційні порошки на основі різнорідних класів матеріалів легуванням на атомному рівні. Фазовий склад, форма і розміри виготовлених так порошків (окрім вихідних) залежать від режимів механічної активації. Хімічний склад сучасних титанових сплавів дуже різниться, однак, в останні роки все більшу увагу приділяють багатокомпонентним сплавам, зокрема, легованим бором, залізом та кремнієм [165, 166].

Механоактивували суміш 65 TiH_2 - 30 ФСМ - 5 B_4C (% мас.) у планетарному млині в середовищі спирту 5; 9; 12 та 18 хв. Для оцінки впливу механоактивації на фазо- та структуроутворення таку ж суміш розмелювали 2 год. у кульовому млині, використовуючи аналогічні розмельні тіла з відношенням їх мас до маси порошку 1:1.

На рисунку 3.23 подано СЕМ зображення морфології вихідних сумішей, отриманих за різних режимів оброблення. Розмелювання суміші в млині типу «п'яна бочка» супроводжувалося утворенням агломератів розгалуженої форми (рис. 3.23, а) з великим розсіюванням розмірів та неоднорідним розподіленням вихідних матеріалів. Водночас під час механоактивації в планетарному млині навіть упродовж мінімального часу оброблення (5 хв) порошок значно подрібнюється (рис. 3.23, б). Розмір частинок в отриманій шихті не перевищує 200 мкм. Збільшення часу активації до 9 хвилин призводить до подальшого подрібнення частинок, що, в свою чергу, збільшує їх сумарну площу поверхні (рис. 3.23, в). Зі збільшенням тривалості розмелювання від 12 до 18 хв

формуються лускаті шаруваті агрегати. Максимальний розмір частинок зменшується до 50 мкм (рис. 3.23, г, д).

Таким чином, збільшення часу активації призводить до подальшого процесу подрібнення, що сприяє збільшенню реакційної активності активованої шихти, порівняно з неактивованою.



а – без; б – 5 хв; в – 9 хв;
г – 12 хв; д – 18 хв

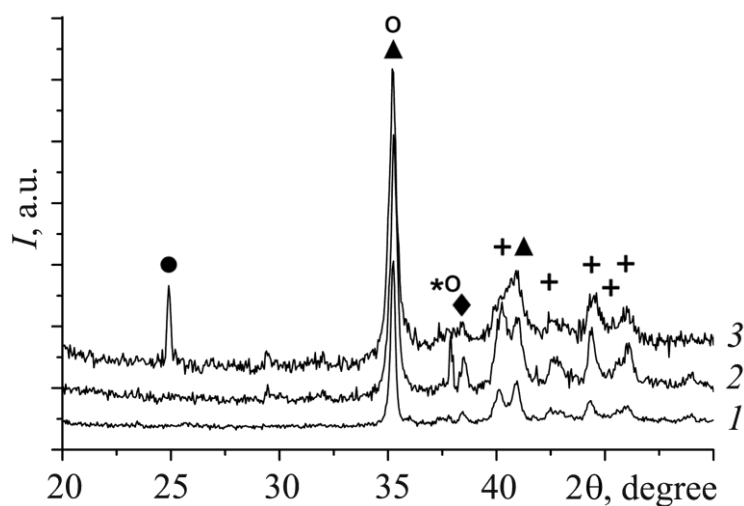
Рисунок 3.23 - СЕМ зображення порошків вихідних сумішей за різної тривалості механоактивації

Результати рентгенофазового аналізу засвідчили, що вихідний гідрид титану відповідає формулі $TiH_{1.97}$. ФСМ складається з двох фаз з гексагональною

кристалічною структурою: $\text{Mn}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3$ та Mn_4FeSi_3 . Вихідний карбід бору відповідає формулі B_{13}C_2 . Дифрактограма фіксує в ньому також деяку кількість вільного вуглецю (рис. 3.24).

Під час розмелювання шихти в кульовому млині вихідні речовини дещо змінюються: гідрид титану втрачає частку водню, періоди його кристалічної ґратки зменшуються і він відповідає формулі $\text{TiH}_{1,5}$. Розмелювання у планетарному млині 9 хв. суттєво впливає на його кристалічну структуру, а отже, на інтенсивність піків. Найінтенсивніше відбиття (111) зменшується від 91,2 до 80,2. Зі збільшенням часу розмелювання до 18 хв. воно продовжує зменшуватися до 67. Таким чином, деформаційні процеси в порошку гідриду титану відбуваються як під час отримання суміші вихідних порошків, так і під час розмелювання і обумовлені його високою крихкістю.

ФСМ та карбід бору демонструють більший опір деформаційним процесам, що проявляється у зростанні відносної інтенсивності їх піків, порівняно з гідридом, на дифрактограмі суміші після розмелювання у планетарному млині 9 хв (рис. 3.24).



▲ – $\text{TiH}_{1,5}$; ○ – $\text{B}_{6,5}\text{C}$; + – $\text{Mn}_{4,6}\text{Fe}_{0,4}\text{Si}_3$; * – Mn_4FeSi_3 ; ◆ – Ti; ● – TiO_2 .

Рисунок 3.24 - Порівняння фрагментів дифрактограм суміші вихідних порошків (1) та розмеленої в планетарному млині 9 (2) та 18 хв. (3)

За подальшого розмелювання 18 хв. всі вихідні речовини суттєво деформуються. В діапазоні кутів $2\theta = 37^\circ \dots 50^\circ$ всі піки складників фаз

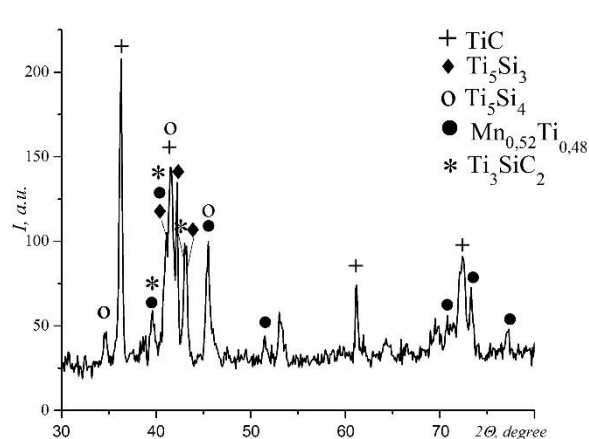
розмиваються, а за початкового кута 25° (101) з'являється чіткий пік оксидної фази TiO_2 , що формується, ймовірно, в результаті каталітичної дегідратації спирту. Тому недоцільно перевищувати тривалість розмелювання цієї суміші в планетарному млині понад 12 хв. через інтенсифікацію утворення діоксиду титану, який стримує розкладання карбіду бору та призводить до окиснення матеріалу.

Спінання пресовок із порошків, заздалегідь оброблених за різними режимами, супроводжується об'ємною усадкою. Зокрема, після розмелювання шихти в кульовому млині 120 хв. вона не перевищує 8 %, тоді як за інтенсивної механоактивації в планетарному млині навіть впродовж 5 хв. зростає до 25 %. Зі збільшенням тривалості механоактивації до 12 хв. рівень усадки збільшується до 30 %, а після 18 хв. практично такий самий.

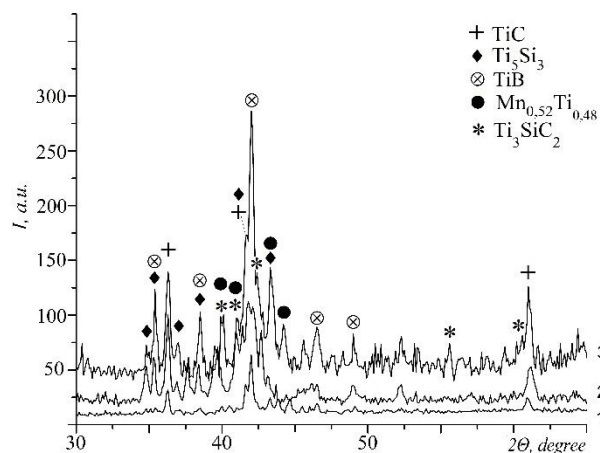
Виявили, що під час спінання при 1250°C фазовий склад сплавів, одержаних із розмелених за різними режимами порошкових сумішей, суттєво змінюється. Зокрема, у зразках, отриманих зі суміші після низькоенергетичного розмелювання (рис. 3.25 а) в кульовому млині, з'являється значна кількість чітких ліній карбіду титану та силіцидних фаз, представлених сполуками Ti_5Si_3 та Ti_5Si_4 . Матрична фаза представлена у вигляді сполуки системи Ti-Mn . Спостерігали також рефлекси титанокремнієвого карбіду Ti_3SiC_2 .

Дифрактограми спечених із сумішей зразків після 5; 9 та 12 хв. механоактивації у планетарному млині (рис. 3.25 б) подібні. Якщо під час розмелювання в кульовому млині основною фазою є карбід титану, то під час механоактивації дифракційна картина міняється – з'являються лінії бориду титану TiB , який змінює відносну інтенсивність рефлексів на фоні зменшення відносної інтенсивності ліній карбіду титану. Карбід титану на всіх трьох рентгенограмах знаходиться в кутах 36° , 41° , 61° та 72° , дифракційні максимуми яких становлять (111), (200), (220), (311) відповідно. З'являється також силіцидна фаза Ti_5Si_3 , збільшується кількість ліній карбіду $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$, інтенсивність якого зростає з тривалістю механоактивації.

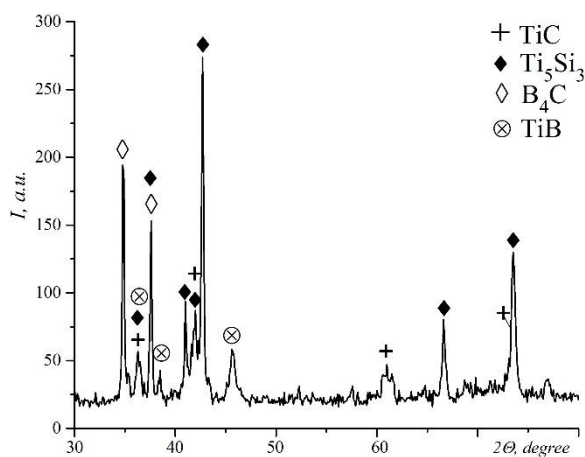
Сплав, отриманий з механоактивованої 18 хв суміші (рис. 2.25 в), за фазовим складом суттєво відрізняється від інших і характеризується великою кількістю силіцидної фази Ti_5Si_3 , яка стає основною на рентгенограмі. Також з'являються піки нерозкладеного карбіду бору, ймовірно, як результат впливу діоксиду титану, який утворився під час тривалого процесу розмелювання. Присутні рефлекси карбіду та бориду титану.



а



б



в

а – низькоенергетичний розмел;

б – механоактивація при 1) 5 хв, 2) 9 хв, 3) 12 хв; у планетарному млині

в – механоактивація 18 хв у планетарному млині

Рисунок 3.25 - Фрагменти дифрактограм сплавів, синтезованих при 1250 °С із суміші TiH_2 – ФСМ – B_4C після різних видів механоактивації

Порівняльний аналіз мікроструктур зразків (рис. 3.26), отриманих із шихти за різних режимів оброблення, засвідчив, що попередня механоактивація порошкової суміші з одночасним подрібненням зерен фазових складників сплаву

призводить також і до деякої їх конгломерації, ступінь якої зростає зі збільшенням тривалості розмелювання до 12 хв (рис. 3.26, а–г). Це можна пояснити як утворенням під час інтенсивного розмелювання лускоподібних конгломератів, так і значною активацією дифузійних процесів під час спікання зі збільшенням ступеня спотворення кристалічної ґратки сплаву через інтенсивну пластичну деформацію часток внаслідок розмелювання.

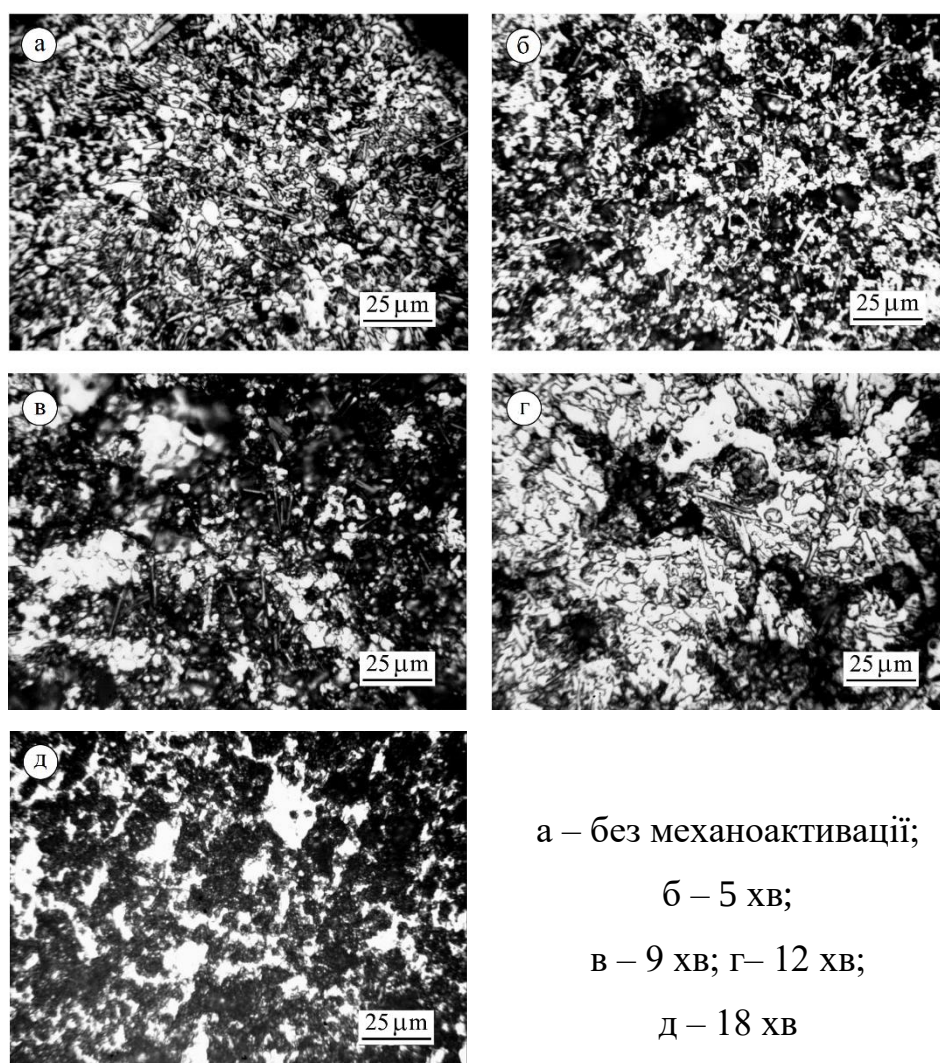


Рисунок 3.26 – Мікроструктура спечених зразків, отриманих із порошкових сумішей, після різних видів механоактивації

Дещо менша конгломерація зерен у матеріалі, отриманому із шихти, обробленої в планетарному млині 18 хв (рис. 3.26, д). Це, вочевидь, можна пояснити більшою крихкістю його фазових складників внаслідок підвищеного

вмісту кисневих сполук, які, до того ж, гальмують рекристалізацію під час спікання, створюючи своєрідні бар'єри на міжзеренних межах сплаву [167]. Отримані результати наведені в публікації [168].

3.4 Механізм фазо- та структуроутворення системи $\text{TiH}_2\text{-Si-Fe-C(B)}$ при спіканні у вакуумі

Створення зносостійких матеріалів є одним із основних вимог сучасної інженерії та матеріалознавства, спрямованих на підвищення довговічності і надійності техніки та обладнання. Легування титану феросиліцієм значно покращує його механічні властивості, такі як міцність, зносостійкість і твердість, що робить цей матеріал більш придатним для застосування в умовах високих навантажень та агресивних середовищ. Кремній, що входить до складу феросиліцію, підвищує корозійну стійкість титанових сплавів, особливо в кислих і соляних середовищах, що є важливим для використання в морській, хімічній та авіаційній промисловості. Крім того, феросиліцій є відносно недорогим і доступним легувальним елементом, що може знизити вартість виробництва матеріалу. Завдяки своїм унікальним властивостям, феросиліцій дозволяє створювати багатофункціональні титанові сплави, які одночасно мають високу міцність, корозійну стійкість і гарну теплопровідність.

Феросиліцій – сплав кремнію із залізом, який використовують як розкислювач і легуючу добавку при виплавці сталі. До феросиліцію відноситься велика група сплавів системи Fe-Si . Феросиліцій отримуваний в електропечах може містити 19 – 92 % кремнію і утворює ряд силіцидів – FeSi , Fe_2Si_3 , FeSi_2 , Fe_3Si_2 та інші, з яких найміцнішим є FeSi , його температура плавлення 1410°C .

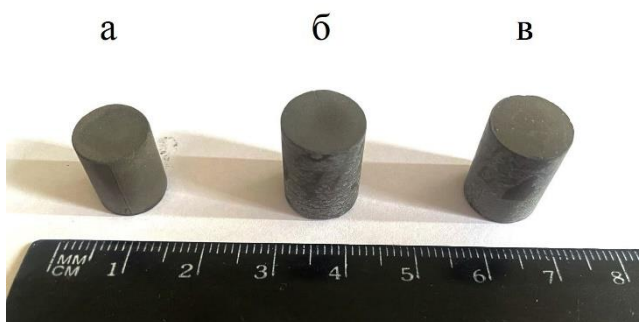
Використання феросиліцію є цікавим для легування титану, оскільки його додавання сприяє формуванню хімічних сполук, таких як Ti_xM_y , що проходять евтектоїдне перетворення, покращуючи при цьому механічні властивості матеріалу, знижуючи вартість виробництва та полегшуючи процес обробки, що

відкриває перспективи для застосування цих сплавів у різних галузях промисловості.

До оптимальних складів феросиліцію відносяться сплави на базі сингулярних фаз, що утворюються в твердому стані, які є стабільними фазами у галузі гомогенності твердих та рідких розчинів [169]. Згідно ISO 5445-80 до оптимальних сплавів феросиліцію відносяться ФС20 і ФС65, що утворюються на базі сингулярних силіцидів заліза.

Як легувальний елемент, який зможе забезпечити високі характеристики композиційного матеріалу, обраний феросплав ФС65 (розмір частинок $\leq 80 \mu\text{m}$), складу $\text{Si} = 66,4$; $\text{Fe} = 32,26$; $\text{Mn} = 0,22$; $\text{S} = 0,003$; $\text{P} = 0,03$; $\text{Cr} = 0,17$; $\text{Al} = 0,92$ (% мас). В якості тугоплавкої сполуки використовували карбід бору та вуглець. При цьому враховано, що залізо і кремній утворюють необмежений ряд твердих розчинів і мають відмінну змочувану здатність по відношенню до титану, що сприяє кращій однорідності та зв'язуванню компонентів у сплав. Змішування компонентів вихідних сумішей проводили в планетарному млині в середовищі спирту протягом 10 хв. Отриману суміш висушували на повітрі, після чого пресували брикети при тиску 350 МПа для суміші $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ C}$ (% мас.) та 400 МПа для суміші $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ B}_4\text{C}$ (% мас.). Термічний синтез проводили у вакуумі у дві послідовні стадії: нагрівання до 600°C , 30 хв. для видалення водню, а потім до 1250°C з витримкою протягом 1 години.

Результати експериментального синтезу показали, що при температурі 1000°C зразки практично не спікаються і утворюють рихлу губку зі слабкими міжчастинковими зв'язками. При 1000°C не досягається необхідна дифузійна активність, яка забезпечує утворення міцних міжчастинкових зв'язків. Тому частинки матеріалу залишаються недостатньо зв'язаними, утворюючи структуру, що нагадує губку з великими порами. Підвищення температури синтезу до 1250°C призводить до збільшення в об'ємі синтезованих зразків. Спечені зразки представляють собою міцні, поруваті ($P_1 = 25,36\%$, $P_2 = 26,16\%$) конгломерати, які за зовнішнім виглядом нагадують кераміку (рис. 3.27).

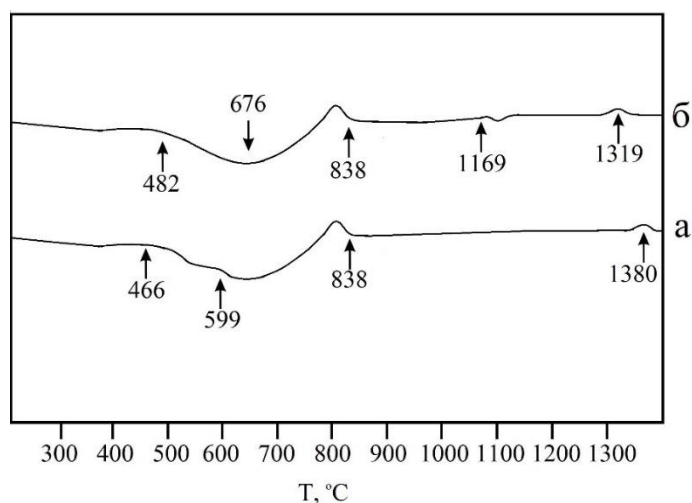


а – пресовка; б - 65 TiH – 30 FeSi – 5 C (% мас.);
в - 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 B₄C (% мас.)

Рисунок 3.27 – Зовнішній вигляд зразків після термічного синтезу при 1250 °C

ДТА для двох порошкових сумішей (рис. 3.28) майже ідентичний і показує, що при температурах до 600 °C відбувається десорбція водню з порошку гідриду титану. Підвищення температури приблизно до 820 °C призводить до екзотермічної реакції в результаті взаємодії Fe та Ti. Згідно з діаграмою стану системи Fe – Ti [170], можливе утворення трьох евтектик. Найнижча з них утворюється при температурі 1100 °C між титаном та FeTi. Авторами роботи [171] показано, що механоактивація протягом 5-10 хв впливає на зміну температури взаємодії Ti та Fe. Температура утворення евтектики в активованих сумішах виявляється дещо нижче 1100 °C.

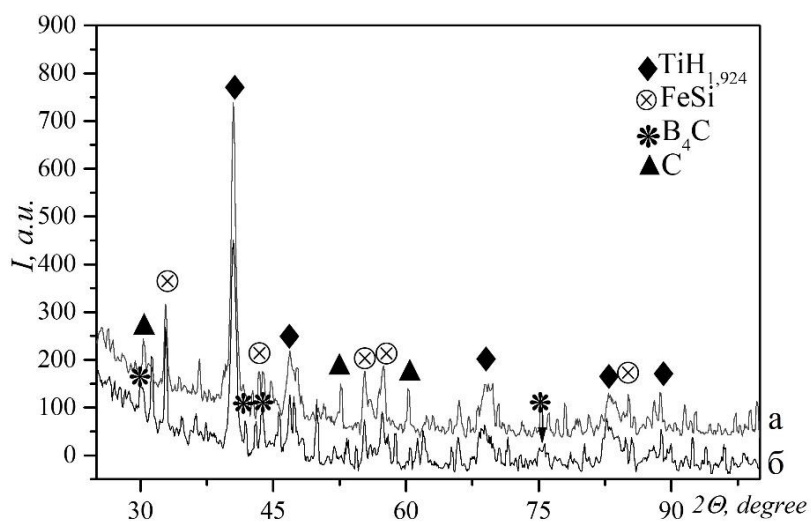
Природа екзотермічного ефекту при температурі 1169 °C для системи 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 B₄C (рис. 3.328 б) може бути пов'язана із взаємодією Ti з B₄C. Для системи 65 TiH₂ – 30 FeSi – C (рис. 3.28 а) екзотермічний пік при 1169 °C не спостерігається. Ендотермічний пік, який спостерігається після екзотермічного при 1169 °C можна пояснити проходженням процесу перетворення TiC_{0,5} → TiC_{1,0}, що, згідно даних [172] відбувається внаслідок одночасного проходження процесів розчинення нестехіометричних карбідів у розплав і їх перекристалізацію в карбіди з більшою концентрацією вуглецю.



а – 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 C (% мас.); б – 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 B₄C (% мас.)

Рисунок 3.28 – Диференційно термічний аналіз порошкових сумішей

Рентгенофазовий аналіз вихідних сумішей показав (рис. 3.29), що вихідний гідрид титану відповідає формулі TiH_{1,924}. ФС-65 складається з кубічної сполуки силіциду заліза FeSi. Вихідний карбід бору відповідає формулі B₄C, сажа відповідає вуглецю.

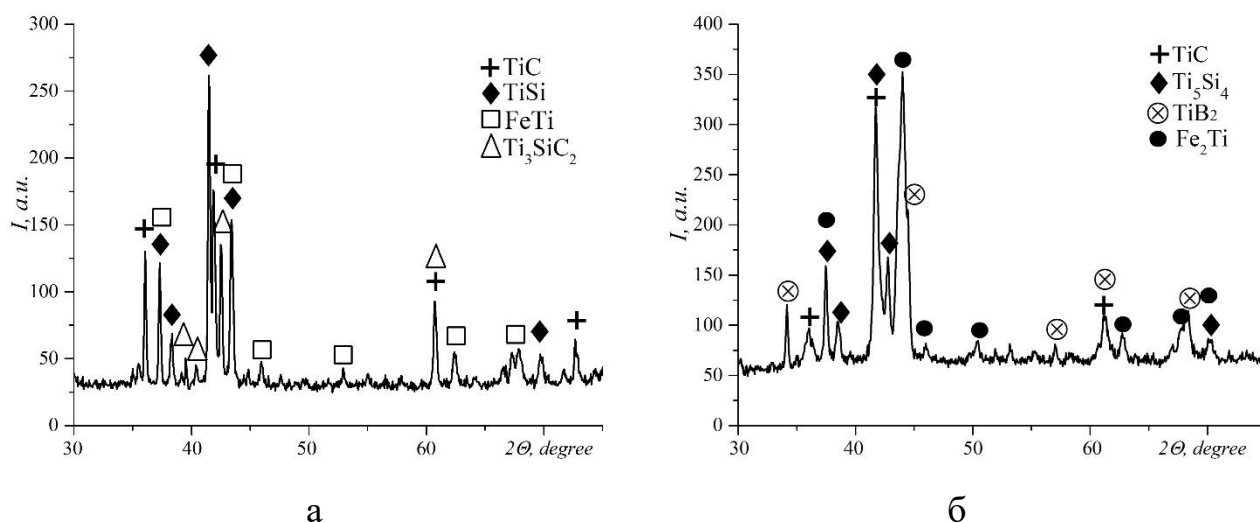


а - 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 C (% мас.); б - 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 B₄C (% мас.)

Рисунок 3.29 – Рентгенофазовий аналіз порошкових сумішей

Дифрактограми синтезованих при 1250 °C сумішей (рис. 3.30) показали наявність фаз TiC, TiSi, FeTi, Ti₃SiC₂ для системи 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 C (% мас.)

та TiC , Ti_5Si_4 , Fe_2Ti , TiB_2 для системи $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ B}_4\text{C}$ (% мас.) відповідно.



а – $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ C}$ (% мас.); б – $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ B}_4\text{C}$ (% мас.)

Рисунок 3.30– Дифрактограми компактів після термічного синтезу при 1250°C

При додаванні 5 % (мас.) С на рентгенограмі присутні піки інтерметалідної сполуки FeTi (рис. 3.30, а), в той час, як при додаванні B_4C інтерметалідна фаза представлена Fe_2Ti (рис. 3.30, б). Фаза FeTi утворюється першою в результаті взаємної дифузії між Fe та Ti. Враховуючи те, що дифузія Fe в Ti набагато швидша, ніж Ti в Fe при одній і тій же температурі [173], концентрація Fe в розплаві стрімко збільшується і призводить до кристалізації Fe_2Ti із розплаву.

Рентгенівські дифрактограми обох синтезованих компактів також виявили наявність силіцидних фаз: TiSi для системи $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ C}$ (% мас.) та Ti_5Si_4 для системи $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ B}_4\text{C}$ (% мас.). Формування цих фаз відбувається згідно реакціям (3.16 та 3.17) і є термодинамічно сприятливим, оскільки відповідні реакції призводять до значного зниження енергії Гіббса:



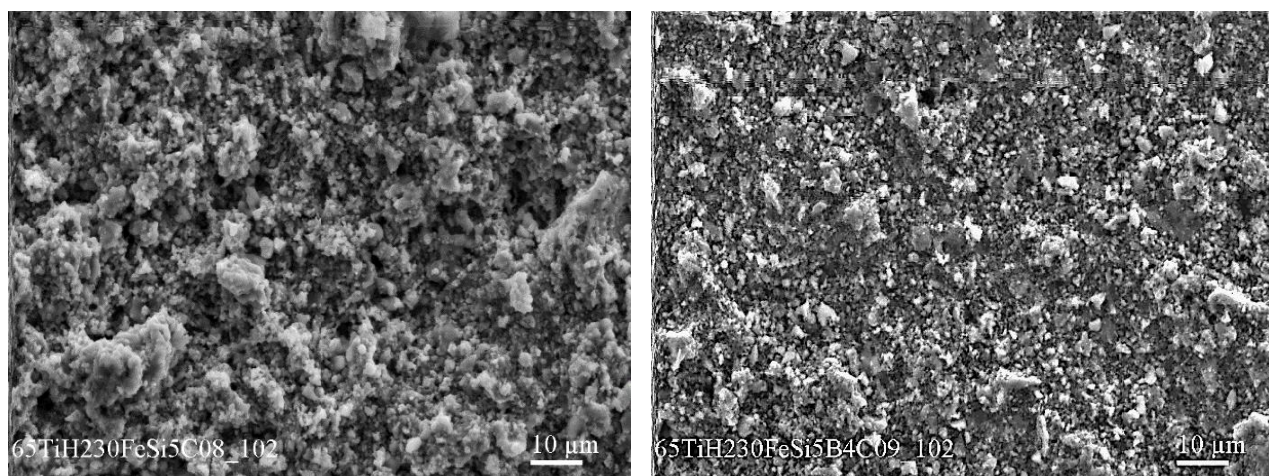


У роботі [174] були визначені енергії Гіббса при температурі 1200 °С. Таким чином для утворення TiSi зміна енергії Гіббса $\Delta G = -71.4$ кДж/моль, а для Ti_5Si_4 - $\Delta = -74.8$ кДж/моль. Це свідчить про те, що ці реакції є дуже сприятливими з енергетичної точки зору. Також, у процесі синтезу відбувається дифузія вуглецю в титан утворюючи на дифрактограмі (рис. 3.30, а) піки карбіду титану TiC . При підвищенні температури відбувається взаємодія утвореного TiC з Ti_5Si_3 і призводить до формування складнішої фази - Ti_3SiC_2 , піки якої проіндексовані на рентгенограмі.

Утворення FeV в суміші $65 \text{ TiH}_2 - 30 \text{ FeSi} - 5 \text{ B}_4\text{C}$ не виявлено (рис. 3.30, б), оскільки енергія Гіббса для формування фаз Ti-B значно нижча ($G_{\text{TiB}} = -163,0$ кДж/моль), ніж енергія утворення Fe-B ($G_{\text{FeB}} = -70,3$ кДж/моль) [175]. Під час нагрівання, атоми вуглецю (C) і бору (B) розчиняються в розплаві Fe-Ti , утворюючи однорідний розплав Fe-Ti-C-B . Коли концентрація атомів C і B досягає критичного рівня, титан вступає в реакцію з цими елементами, що призводить до утворення карбіду титану (TiC) і дибориду титану (TiB_2) у рідкій фазі, що супроводжується виділенням значної кількості теплової енергії. Таким чином, наявність цих реакцій пояснює відсутність утворення FeV і вказує на переважання реакцій з участю титану. Встановити присутність цементиту, або інших фаз і з'єднань не вдалось.

Мікроструктура синтезованих композитів характеризується рівномірно розподіленими карбідними та боридними фазами. При цьому, структура з використанням 5 % (мас.) B_4C (рис. 3.31, б) є більш дрібнодисперсною з розміром зерен 0,5 – 5 мкм, в той час як розмір зерен з використанням 5 %, мас. C (рис. 3.31, а) становить 5 – 10 мкм. Крім того, мікроструктура матеріалів містить конгломерати зерен, які можуть виникати внаслідок попередньої механоактивації порошкової суміші. Під час механоактивації порошок піддається інтенсивній пластичній деформації, що призводить до спотворення

кристалічної ґратки сплаву. Це спотворення може призводити до утворення дрібних кристалітів, які згодом об'єднуються в конгломерати.



а

б

а - 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 C (% мас.); б - 65 TiH₂ – 30 FeSi – 5 B₄C (% мас.)

Рисунок 3.31 - СЕМ зображення структур термічно синтезованих композитів

Отримані компакти являють собою дрібнодисперсну пористу губку, яка легко піддається подрібненню, що дозволяє використовувати дані матеріали як дисперсний наповнювач у складних матеріалах.

3.5 Висновки до розділу

1. Використання феросплавів як легуючої добавки призводить до їх активної взаємодії з гідридом титану, що супроводжується дисоціацією лігатури з утворенням складної гетерофазної системи, переважаючими фазами якої є карбід титану TiC, борид титану TiB, силіцид Ti₅Si₃ та інтерметалід типу Ti_x(Mn,Fe,Si)_y.

2. Результати мікроспектрального, рентгенофазового та диференціального термічного аналізу лігатур, синтезованих з порошкових сумішей різного складу дозволили встановити, що процес термічного синтез, як основної операції,

здійснюється в присутності рідкої фаз, що сприяє інтенсивним дифузійним процесам та утворенню нових фаз.

3. Температура 1250 °C є оптимальною для синтезу лігатур в системах $\text{TiH}_2\text{-Mn-Si-Fe-C(B)}$. Синтез до 1000 °C, не призводить до дифузії елементів між титаном, ФСМ та карбідом бору.

3. Процеси рідкофазного спікання досліджувалися під час використання різних захисних середовищ. Використання аргону як захисного середовища при спіканні композиційних матеріалів призводить до погіршення їхніх властивостей через недостатнє змочування, високу пористість та обмежену кінетику утворення нових фаз. Відсутність вакууму призводить до часткової окисленості поверхонь порошків, що знижує їхню реакційну здатність. Як результат, утворення інтерметалічних фаз та карбідів менш інтенсивне, ніж у вакуумних умовах.

4. Термічний синтез лігатур у вакуумі сприяє утворенню значної кількості рідкої фази, яка формується внаслідок екзотермічних реакцій між компонентами, зокрема між титаном та ФСМ, що призводить до утворення зміцнюючих фаз. Показано, що найбільша ступінь ущільнення компактів із порошку гідриду титану реалізується під час вакуумного спікання для систем 65 TiH_2 – 35 ФСМ та 65 TiH_2 – 30 ФСМ – 5 B_4C і становить 38 % та 36 % відповідно, порівняно з середовищем аргону. Введення карбіду бору активує процеси ущільнення матеріалів та сприяє утворенню стабільної карбідної та боридної фаз.

5. Введення вуглецю при синтезі композитів на основі $\text{TiH}_2\text{-ФСМ-C}$ несе в собі певні ризики, пов'язані з швидкопротікаючою екзотермічною реакцією. Ця реакція характеризується значним виділенням тепла, що може призвести до неконтрольованих процесів під час термічного синтезу. Неконтрольований перебіг реакції може негативно вплинути на мікроструктуру, фазовий склад та фізико-механічні властивості спеченого композиту.

6. Показано, що кількість карбіду бору значно впливає на ущільнення та формування мікроструктури спеченого багатокомпонентного титаноматричного

композиту. Показано, що сплави з використанням 2, 4 та 5 % (мас.) B_4C , незважаючи на наявність помітної залишкової пористості, відрізняються досить високими значеннями твердості, що передбачає можливість ефективного використання таких сплавів як триботехнічних матеріалів з підвищеним опором зносу.

7. Виявлено ефективність високоенергетичного розмелювання вихідної порошкової суміші в планетарному млині порівняно з низькоенергетичним у кульовому та встановлено недоцільність перевищення тривалості розмелювання в ньому понад 12 хв через можливість формування лускатих шаруватих агрегатів та інтенсифікацію утворення діоксиду титану. Під час спікання усадка пресовок, отриманих із порошків після розмелювання в кульовому млині, не перевищує 8 %, тоді як після інтенсивної механоактивації 5...12 хв збільшується до 25...30 %. За росту тривалості оброблення до 18 хв рівень усадки практично такий самий. Під час механоактивації підвищується інтенсивність ліній бори́ду титану TiB , який змінює відносну інтенсивність рефлексів на фоні зменшення відносної інтенсивності ліній карбі́ду титану. З використанням механоактивації в складі сплаву з'являється потрі́йний карбід Ti_3SiC_2 , інтенсивність якого зростає з тривалістю процесу.

8. Також було проведено синтез композиційних матеріалів на основі гідри́ду титану з використанням феросплаву ФС65, карбі́ду бору та вуглецю. Встановлено, що: Оптимальною температурою синтезу є $1250\text{ }^\circ\text{C}$, при якій спостерігається утворення фаз TiC , TiSi , FeTi , Ti_3SiC_2 для системи 65 TiH – 30 FeSi – 5 C (% мас.) та TiC , Ti_5Si_4 , Fe_2Ti , TiB_2 для системи 65 TiH – 30 FeSi – 5 B_4C (% мас.). Додавання 5 % (мас.) B_4C призводить до формування більш дрібнодисперсної структури з розміром зерен 0,5–5 мкм, в той час як розмір зерен з використанням 5 % (мас.) C становить 5–10 мкм. Наявність B_4C сприяє утворенню TiB_2 .

РОЗДІЛ 4 ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОМАТРИЧНИХ КОМПОЗИТІВ

На сьогоднішній день існує значний прогрес у технології створення композитних металокерамічних титанових сплавів для легування яких використовуються різноманітні армуючі частинки таких сполук як Ti_5Si_3 , CrB , B_4C , SiC і TiC , TiN , TiB , та Al_2O_3 [63]. Найбільш досліджені композити на основі титану та його сплавів, армовані волокнами SiC та Al_2O_3 або частинками TiC , демонструють високу міцність, твердість та зносостійкість. Армуючі матеріали повинні бути твердіші за матрицю, мати подібний коефіцієнт теплового розширення та бути хімічно стабільними. Останніми роками TiB [63, 73, 162] визнано найбільш підходящим армуючим матеріалом для титанової системи через його термодинамічну та механічну стабільність, а також здатність створювати мінімальні залишкові напруження. Одиничні кристали TiB , які отримані у титаноматричних композитах за допомогою економічно ефективної внутрішньої обробки, добре взаємодіють з титановою матрицею та утворюють чисті межі розділу, що привертає увагу до цих матеріалів.

Хоча деякі з цих композитів були виготовлені методами лиття та металургії злитків [176], більшість досліджень зосереджені на порошковій металургії через її здатність до контролю мікроструктури. Порошкова металургія дозволяє варіювати склад та вміст армуючих елементів в значно більш широкому діапазоні, порівняно з литими матеріалами. Основні перешкоди для титаноматричних композитів – це висока вартість, низька ударна в'язкість і пластичність при високому вмісті армуючого матеріалу. Ці проблеми можна вирішити зниженням вартості сировини, енергоефективних підходів до обробки та мікроструктурного проектування.

Необхідно зауважити, що для армування титану зазвичай використовують одну або декілька високомодульних сполук одного з розглянутих армуючих матеріалів. Проте великий інтерес викликає можливість використання в якості

легуючої добавки багатокомпонентного титаноматричного порошку, який в своєму складі поєднує такі армуючі частинки, як TiC , Ti_5Si_3 , TiB , $\text{Mn}_{0,52}\text{Ti}_{0,48}$ та Ti_3SiC_2 (див. розділ 3, рис. 3.21). Кількість відкритих публікацій в цьому напрямку мінімальна, що обумовлює актуальність і мету досліджень, представлених в даному розділі.

Таким чином, метою 4 розділу є отримання інформації щодо впливу технологічних режимів та компонентних складів на фізико-механічні та функціональні властивості композитного матеріалу.

4.1 Вплив режимів спікання та концентрації армуючої добавки на мікроструктуру та фазовий склад титаноматричних композитів

Для виготовлення армованого металокерамічного композиту на основі титану використовували порошок титану марки ПТМ-1 та багатокомпонентну лігатуру системи TiH_2 -ФСМ- B_4C . Метод отримання лігатури описаний в розділі 2.2, що включала операції попереднього пресування брикетів під тиском 500 МПа та їх наступне спікання у вакуумній печі при 1250 °С з витримкою 60 хв. Після термічного синтезу брикети подрібнювались до дисперсного стану в планетарному млині протягом 10 хв. З використанням отриманої лігатури методом змішування отримували порошкову композитну шихту наступних компонентних складів:

- 1) 90 Ti – 10 лігатура, % (мас.);
- 2) 80 Ti – 20 лігатура, % (мас.);
- 3) 70 Ti – 30 лігатура, % (мас.).

Порошкова шихта відповідних складів розмелювалась в планетарному млині протягом 5 хв в середовищі спирту. Заготовки під спікання отримували пресуванням на гідравлічному пресі призматичних зразків розміром 6×6×43 мм під тиском 650 МПа шляхом двостороннього пресування в розбірній прес-формі. Для визначення необхідного інтервалу температур спікання досліджували

залежність лінійної усадки зразків сплавів, що містять різну концентрацію армувальних елементів. Спресовані заготовки спікали у вакуумі при температурах від 1100 до 1280 °С з ізотермічною витримкою протягом 60 хв. На рисунку 4.1 зображено зовнішній вигляд зразків спечених при різних температурах.



а



б



в

а - 90 Ti – 10 лігатура, % (мас.);

б - 80 Ti – 20 лігатура, % (мас.);

в - 70 Ti – 30 лігатура, % (мас.);

Рисунок 4.1 – Зовнішній вигляд зразків після спікання

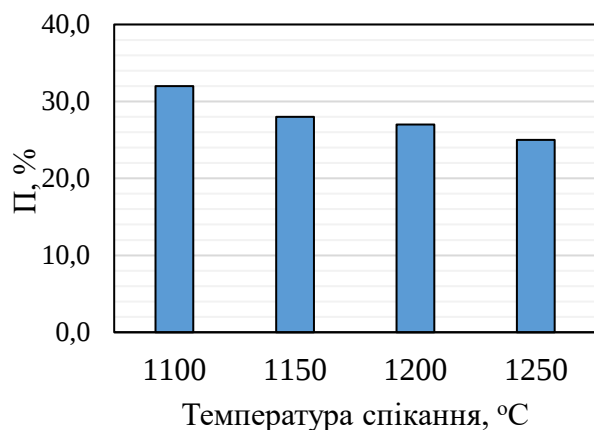
Результати експериментального спікання (рис. 4.1) показують, що при 1100 °С для всіх зразків спостерігається початкова стадія спікання, яка супроводжується незначною усадкою матеріалів. При підвищенні температури спікання до 1150 °С відбувається активація механізмів дифузії, що сприяє зміцненню структурних зв'язків, зокрема завдяки участі TiB і TiC. Підвищення температури спікання до 1200 °С призводить до більшого ущільнення матеріалу і зменшення пористості зразків. Однак при температурі 1250 °С для зразків із 10

та 20 % (мас.) лігатури (рис. 4.1, а та б) спостерігається значна зміна лінійних розмірів та деформація поверхні. Це може свідчити про досягнення критичних температур для даного складу матеріалів, що призводить до зміни їхніх структурних характеристик. Для зразків із 30 % (мас.) лігатури (рис. 4.1, в) видимі зміни починаються лише при температурі 1280 °С, що свідчить про їхню підвищену термостійкість.

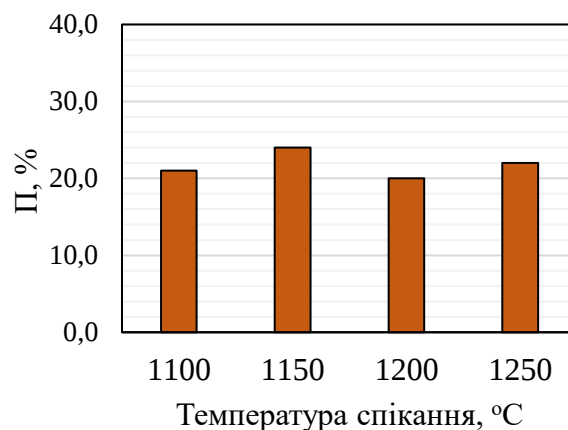
Залежність пористості КМ від температури та кількості введення лігатури показана на рисунку 4.2. Із рисунку видно, що пористість матеріалів спечених в діапазоні температур від 1100 до 1250 °С та 1280 °С (для 70 Ti – 30 % (мас.)) значно зменшується з підвищенням вмісту лігатури. Найбільша пористість спостерігається для композитів із вмістом 10 % (мас.).

Введення до складу титану 20 % (мас.) армувальних компонентів призводить до зменшення пористості, яка змінюється в межах від 32 % до 25 % залежно від температури спікання (рис. 4.2, а). Збільшення частки армувальних компонентів до 20 % (мас.) знижує пористість структури (рис. 4.2, б) приблизно в 1,15–1,5 рази порівняно з композитами, що містять 10 % (мас.) армуючих частинок.

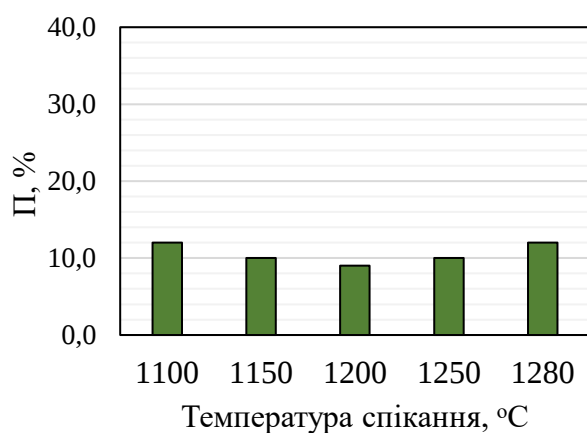
При введенні 30 % (мас.) лігатури в структурі матеріалу спостерігається значне зменшення пористості, що становить 12 % при температурі 1100 °С (рис. 4.2 в). Важливо зазначити, що зі збільшенням температури спікання пористість зразків всіх концентрацій, як правило, зменшується. Це пов'язано з тим, що при більш високих температурах підвищується рухливість атомів, що сприяє процесам ущільнення матеріалу. З позиції отримання максимальної густини спеченої пресовки за умови збереження її форми, оптимальною температурою спікання для всіх концентрацій введеної лігатури, при якій утворюється структура з мінімальною пористістю є 1200 °С.



а



б



в

а – 90 Ti – 10 лігатура % (мас.),
 б – 80 Ti – 20 лігатура % (мас.),
 в – 20 Ti – 30 лігатура % (мас.)

Рисунок 4.2 – Вплив температури спікання КМ на пористість зразків

Порівняльний аналіз мікроструктур спечених композитів, отриманих з використанням титану та армувальних високомодульних сполук відповідної лігатури, засвідчив, що характер їх структури суттєво видозмінюється залежно від кількості армувальних фаз та температури спікання. Мікроструктура композитів характеризується наявністю трьох чітко виражених фаз: сіра, світла та темні фази. Зокрема, у структурі композиційного матеріалу, виготовленого спіканням із порошкових сумішей, присутні рівномірно розподілені в матричній фазі (сіра) зерна титану (світла фаза) із середнім розміром $\sim 20\ldots 40$ мкм (рис. 4.3), та включення карбідних, боридних та силіцидних фаз (темні фази).

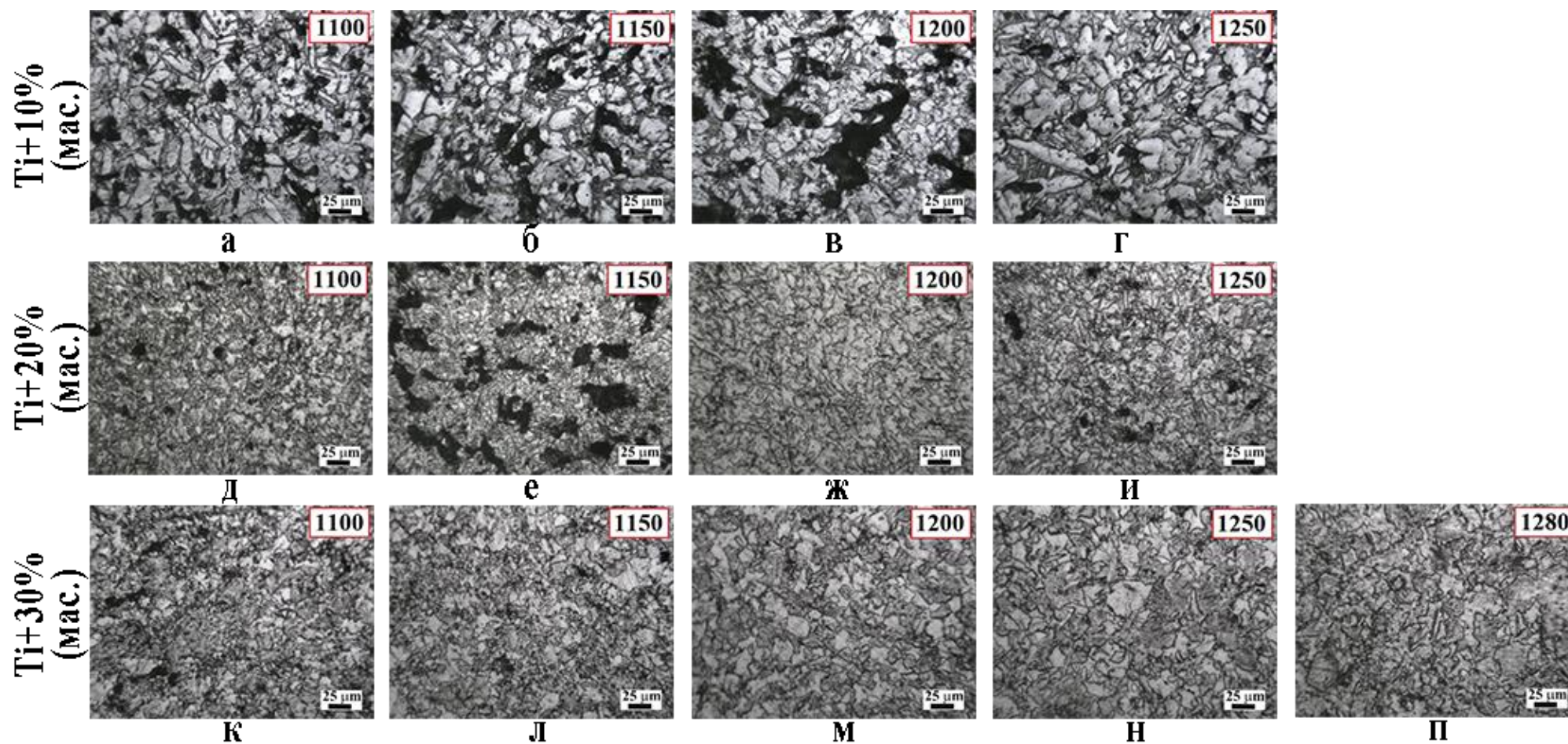


Рисунок 4.3 – Мікроструктури композитів різного компонентного складу спечених при температурах спікання від 1100 до 1280 °C

Зміни в структурі композитних матеріалів із ростом температури спікання і вмісту армувальних елементів підтверджуються з попередніми даними пористості. Зокрема, при введенні 10 % (мас.) лігатури та спіканню при температурах 1100 - 1150 °C в структурі спостерігається значна кількість пор (рис. 4.3 а, б), що підтверджує високий рівень пористості. Візуально видно, що пори залишаються досить великими, навіть при збільшенні температури до 1200°C (рис. 4.3 в). Це свідчить про недостатню усадку матеріалу під час спікання, а також про те, що процес ущільнення не є ефективним через низький вміст лігатури. Відсутність достатньої кількості рідкої фази не дозволяє повністю заповнити міжзерновий простір, що призводить до збереження пористої структури. При температурі 1250 °C (рис. 4.3, г) спостерігається збільшення розмірів зерен. Збільшення температури спікання призводить до інтенсифікації процесів коалесценції та росту зерен титану. Частинки титану зливаються, утворюючи більші й щільніші зерна, що значно зменшує кількість пор у структурі.

Введення до складу титану 20 % (мас.) та температури спікання вище 1100 °C (рис. 4.3, д) призводить до більш плавного зростання зерен, які, в свою чергу, є меншими за розмірами, порівняно із введенням 10 % (мас.) лігатури. Важливо відмітити, що найщільніша структура з мінімальною кількістю пор спостерігається за температури 1200 °C (рис. 4.3, ж). При температурі спікання 1250 °C (рис. 4.3, и) для низькоармованих титанових сплавів досягається певна концентрація легкоплавких компонентів яка є достатньою для утворення значної кількості рідкої фази, яка призводить до плавлення матеріалу (див. рис. 4.1, б). Як наслідок, подальше підвищення температури викликає інтенсивний перехід частин зразка у рідкий стан, що веде до зміни його лінійних розмірів.

Введення 30 % (мас.) лігатури призводить до істотного збільшення об'єму рідкої фази, що забезпечує краще заповнення міжзернових просторів. Це дозволяє зменшити кількість пустот і пор, що сприяє утворенню більш щільної і однорідної структури. Проте, спікання при температурах вище

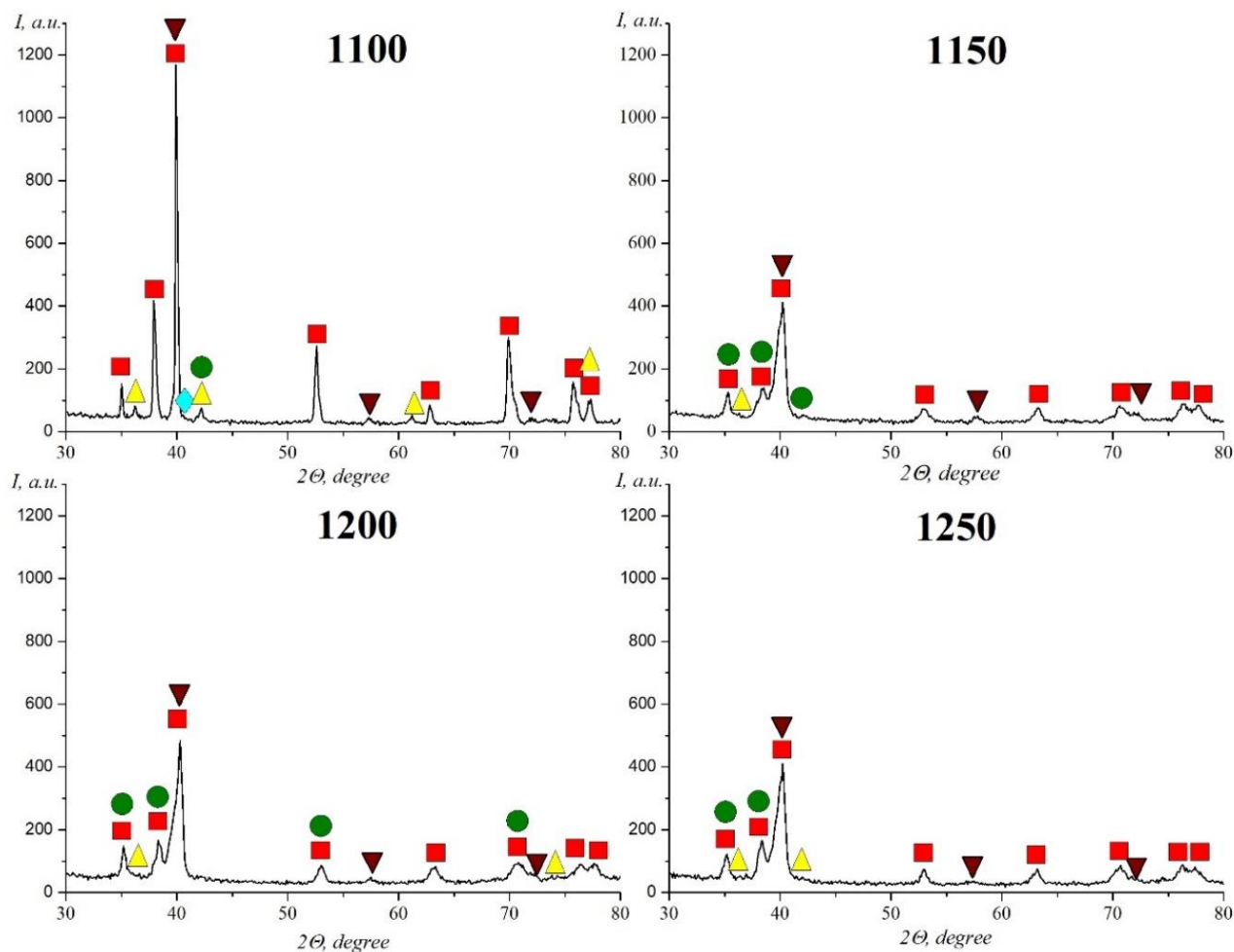
1200 °C (рис. 4.3, м, н, п) для даного складу лігатури демонструє тенденцію до формування крупніших і більш рівномірно розподілених зерен, що є результатом активнішого процесу коалесценції.

Дані про характер росту зерен титану вказують на те, що при температурі 1200 °C основні процеси включають тенденцію до переходу форми зерна в сторону більш рівновісних і злиття дрібніших фаз внаслідок коагуляції. Збільшення кількості рідкої фази в сплаві при підвищенні температури від 1200 до 1250 °C полегшує переміщення частинок титану та їх наближенню одна до одної. Це призводить до збільшення площі контактів між частинками та сприяє їх щільнішій упаковці. В цьому температурному інтервалі дифузійні процеси локалізуються біля границь зерен титану. Розчиняються вільні виступи і дефектні ділянки зерен, а коагульовані атоми осаджуються на більш рівноважних ділянках, що сприяє наближенню зерен до рівноважної форми. Спостерігається згрупування зерен титану та формування їх скупчень, при цьому кількість матричної фази залишається практично незмінною. При температурі 1250 °C процес коалесценції частинок титану, що утворюють скупчення, активізується. Число аморфних структурних елементів (які спостерігаються при температурі 1150 °C, рис. 4.3, л) різко зменшується, а число досконало огранованих зерен збільшується. Активна фаза росту зерен розпочинається при температурі вище 1250 °C, коли в структурі матеріалу виникають значно великі зерна.

Виходячи з аналізу мікроструктур, можна зробити висновок, що в ході спікання КМ при різних концентраціях лігатури при температурах від 1100 – 1280 °C спостерігаються наступні механізми формування структури: перекристалізація через рідку фазу в зернах титану та коалесценція невеликих скупчень частинок, що веде до утворення крупних зерен титану.

Дослідження фазово-структурного стану зразків, проведені за допомогою рентгенівського фазового аналізу, виявили, що вони представляють собою титаноматричні композити із гетерофазним армуванням. Дифрактограми зразків, отримані спіканням при температурах від 1100 до 1280 °C, наведено на

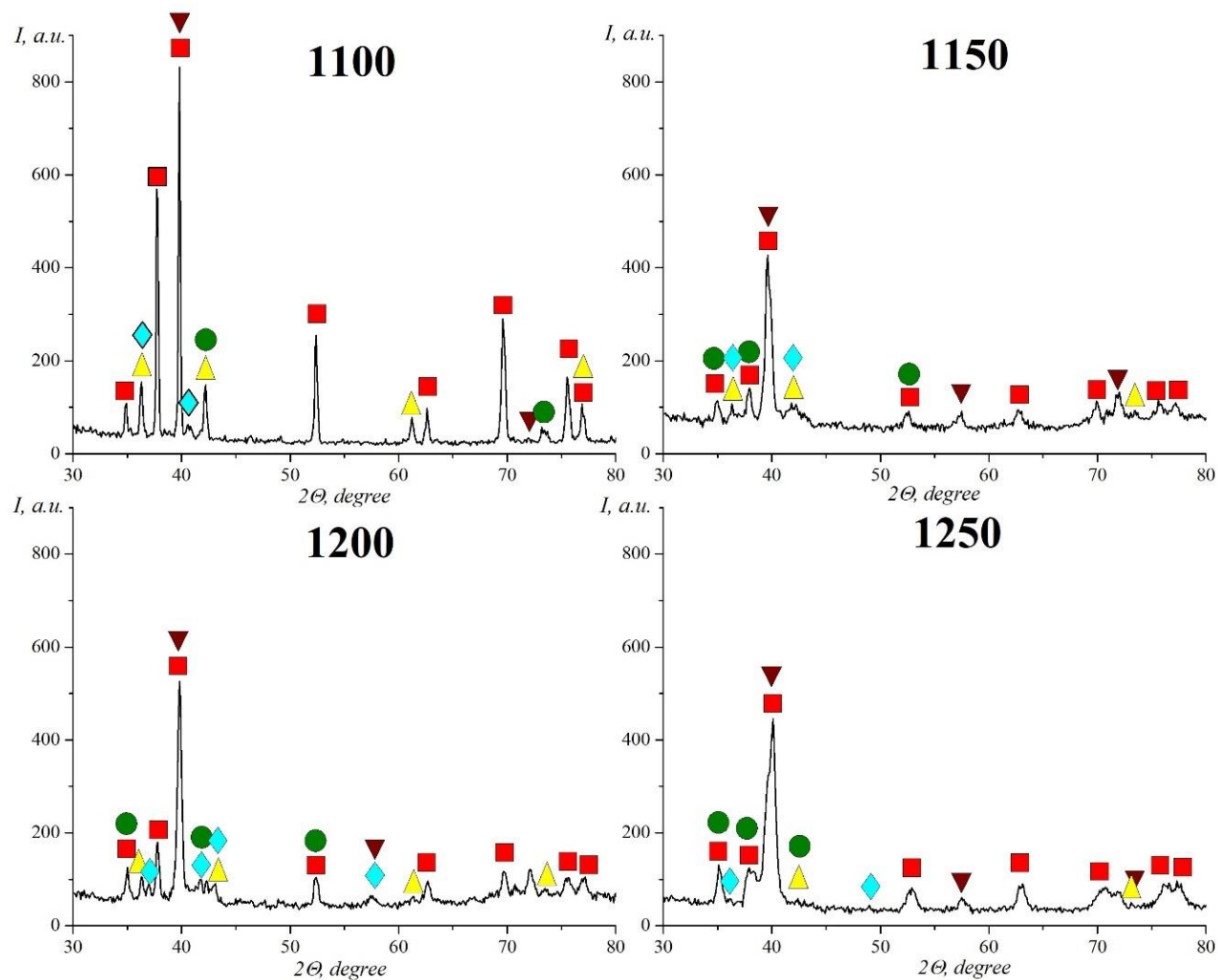
рисунку 4.4. Для всіх отриманих композитів спостерігається високий вміст ГЦУ твердого розчину на основі α -Ti: від ~ 20 – 30 % до ~ 80 % (об.) (табл. 4.1). Вміст стабілізованої ОЦК фази на основі β -Ti суттєво різний: від рівня домішок 2 – 5 % (мас.) до ~ 30 – 40 % (мас.). Сумарний вміст обох титанових фаз у рамках похибки експерименту корелює із складом шихти.



а

■ – α -Ti; ▼ – β -Ti; ● – TiB; ▲ – TiC; ◆ – $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{B}$

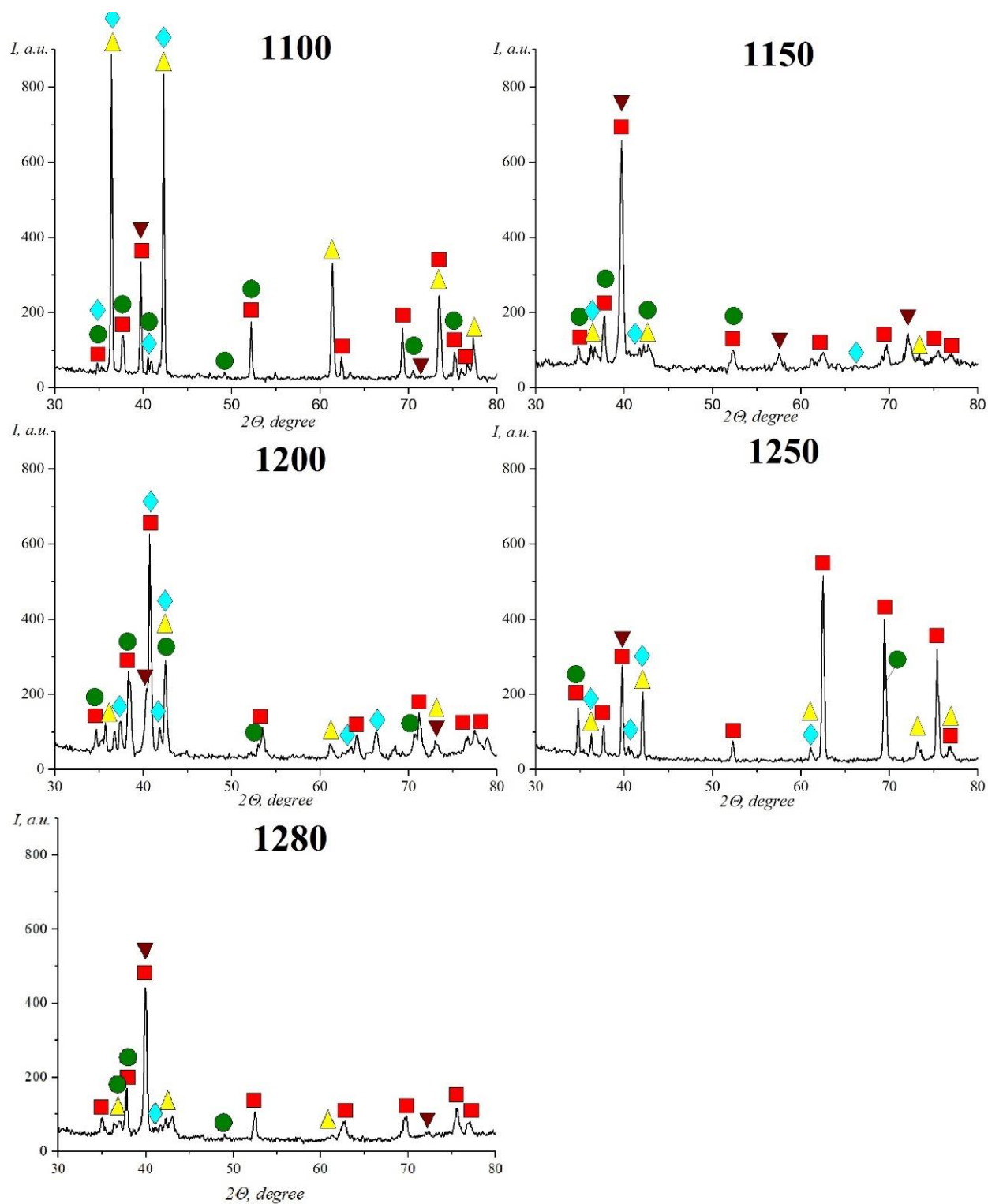
Рисунок 4.4 – Фрагменти дифрактограм композитів із вмістом 10 % (мас.) (а), 20 % (мас.) (б) та 30 % (мас.) (в) (мас.) лігатури, спечених при температурах від 1100 та 1280 °C



6

■ – α -Ti; ▼ – β -Ti; ● – TiB; ▲ – TiC; ◆ – $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{B}$

Рисунок 4.4, аркуш 2



B

■ – α -Ti; ▼ – β -Ti; ● – TiB; ▲ – TiC; ◆ – Ti_5Si_3B

Рисунок 4.4, аркуш 3

Таблиця 4.1 - Фазовий склад спечених зразків із вмістом 10, 20 та 30 % (мас.) лігатури за результатами рентгенівського фазового аналізу при температурах 1100 – 1280 °C

Склад композиту, % (мас.)	Температура спікання, °C	Фазовий склад, %, об.				
		α -Ti	β -Ti	TiB	TiC	Ti ₅ Si ₃ B
90 Ti – 10 лігатура	1100	82	4	3	5	6
	1150	80	12	6	2	—
	1200	66	26	6	2	—
	1250	65	29	3	3	—
80 Ti – 20 лігатура	1100	63	3	10	16	8
	1150	34	34	14	9	8
	1200	46	25	8	10	10
	1250	64	27	5	2	2
70 Ti – 30 лігатура	1100	39	2	28	19	12
	1150	23	39	7	12	14
	1200	33	5	21	4	37
	1250	46	2	9	13	29
	1280	65	5	8	7	6

Після відпалу при 1100 °C спостерігається низький вміст β -фази у всіх зразках, але він суттєво зростає після такої ж термообробки при 1150 °C (табл. 4.1). Це можна пояснити різним вмістом β -стабілізаторів у титанових фазах: у композитах, отриманих при нижчій температурі, частка фази на основі β -титану менша внаслідок нижчої швидкості хімічної взаємодії між лігатурою і титаном, а також повільніших дифузійних процесів. При температурах 1200 °C і вище розподіл β -стабілізаторів у композитах із вмістом лігатури 10 та 20 % (мас.) суттєво відрізняється від ситуації із композитами 70 Ti – 30 лігатури (% мас.): перші містять багато β -фази, а другі – мало. Отже, склад титанових зерен у композитах 80 Ti – 20 лігатури, і 90 Ti – 10 лігатури (% мас.) більш нерівномірний і саме тому частка стабілізованої β -фази у них більша.

Піки кубічного карбиду титану TiC_x спостерігаються після відпалу шихти композиту із 10 % (мас.) лігатури при 1100 °C. Підвищення температури відпалу

і збільшення вмісту лігатури супроводжуються ростом вмісту TiC_x . Усереднений період кристалічної ґратки цього карбіду $a = 428$ пм. Оцінка його складу за представленою в [177] концентраційною залежністю періоду кристалічної ґратки дає $x = \sim 0,5$.

При збільшенні температури спікання до 1200°C на дифрактограмі з'являються піки ромбічного TiB також збільшуються і фіксуються на кутах 38 та $52^\circ (2\theta)$. При збільшенні вмісту армувальних часток до 20% (мас.) паралельно з TiC та TiB спостерігається утворення невеликої кількості фаз потрійного $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{B}$. Вміст 30% (мас.) призводить до збільшення кількості та інтенсивності піків TiC та $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{B}$.

Результати сканувальної електронної мікроскопії і локального рентгеноспектрального аналізів повністю корелюють із описаними вище дифрактограмами. Згідно даних ЛРСА (рис. 4.5, табл. 4.2) сірі зерна на фотографіях представляють собою твердий розчин на основі β -титану, темно-сірі зерна - твердий розчин на основі α -титану (табл. 4.2, спектри 2, 5, 8): $97\text{--}98\%$ Ti , до $0,2\%$ Mn , до $0,06\%$ Fe і $\sim 0,2\text{--}0,6\%$ (ат.). Вміст вуглецю $\sim 2\%$ (ат.) слід віднести на рахунок впливу домішок вакуумної оливи.

Ідентифіковано дві армуючі структурні складові отриманих композитів (рис. 4.5): (1) порівняно великі ділянки розмірами від $\sim 10 - 20$ до ~ 50 мкм, заповнені сумішшю дисперсних фаз на основі α і β титану, високомодульних сполук TiB , TiC_x і $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{B}$ та, можливо, інших; (2) невеликі, у декілька мікрон, зерна TiB і TiC_x , які розміщуються здебільшого всередині титанових зерен (рис. 4.5, табл. 4.2, спектри 3, 6, 9). Основними армуючими фазами в досліджених композитах є ті самі високомодульні сполуки TiB , $\text{TiC}_{0,5}$ і $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{B}$, що містилися в лігатурі, отриманій із суміші $65\text{ TiH}_2 - 30\text{ ФСМ} - 5\text{ B}_4\text{C}$ (% , мас.) (розділ 3.2.2, рис. 3.18).

В роботі [178] детально описують утворення зміцнюючих частинок всередині титанових зерен. Автори звертають увагу на важливу роль перитектоїдної реакції $\beta\text{-Ti} + \text{TiB} \rightarrow \alpha\text{-Ti}$, яка може відбуватися при температурі дещо вище 882 °С під час охолодження у системі Ti–B (у випадку реалізації відповідної діаграми стану системи Ti–B). У цьому випадку TiB може слугувати центром зародження фази ($\alpha\text{-Ti}$) при охолодженні, так як два періоди кристалічної ґратки ромбічного монобориду TiB, $b = 304,8$ і $c = 454,2$ пм, доволі близькі до періодів α -титану, $a = 295,06$ і $c = 468,35$ пм [178]. Це пояснює той факт, що багато частинок TiB знаходяться всередині зерен фази на основі $\alpha\text{-Ti}$. Крім того, автори [178] зазначають, що вплив бору призводить до утворення в титанових сплавах майже рівновісних титанових ГЦУ α -зерен, а також до обмеження росту зерен β -фази.

Хоча візуальна ідентифікація фази типу $\beta\text{-Ti}$ на мікроструктурних зображеннях є складною, дані рентгенофазового аналізу (рис. 4.4, табл. 4.1) однозначно підтверджують присутність цієї фази. Згідно роботи [179] в місцях розчинення Fe та Mn може утворитись β -фаза. Крім того, авторами було відзначено, що атоми Fe значно сприяли уточненню зерен α -фази. Це свідчить про ефективність додавання стабілізаторів β (Fe та Mn), які, відповідно до визначення МоЕ [12], сприяють утворенню та стабілізації β -фази навіть у невеликих кількостях.

У таблиці 4.2 були розраховані МоЕ за Чжоу та Вангом [12] для різних структурних складових. Отримані значення МоЕ для світло-сірих зерен, які складаються переважно з 91–95 % (ат.) титану і легуючих елементів (табл. 4.2, спектри 1, 4, 7): $\sim 0,6\text{--}2,3$ % Mn, $\sim 2,3\text{--}4,2$ % Fe та $\sim 0,2\text{--}0,9$ % (ат.) Si - до 1,5 % (ат.) коливаються в діапазоні 8 – 16, в залежності від вмісту лігатури. Цікаво відзначити, що отримані значення МоЕ для композиту із вмістом 10 % (мас.) лігатури дещо відрізняються від загальноприйнятого значення близько 10 [12], необхідного для стабілізації ОЦК β -фази в титанових сплавах. Але, цього, як виявилось, достатньо для стабілізації певної частини зерен титану у всіх

досліджених композитах при певних температурах. Важливо відзначити, що згідно літературним даним [180]. існують різні підходи до класифікації сплавів на основі МоЕ. Для повністю стабільної β -фази зазвичай вказується $\text{MoE} \geq 15$, тоді як для сплавів $\alpha + \beta$ значення МоЕ варіюється у діапазоні $8 \leq \text{MoE} \leq 15$. Проте, залежно від обраного рівняння для розрахунку МоЕ та умов експерименту, межі цих діапазонів можуть змінюватися.

В таблиці 4.3 наведені значення мікротвердості структурних складових титаноматричних композитів спечених при температурі 1200 °С. Термообробка та збільшення вмісту армувальних частинок призводить до збільшення мікротвердості порівняно з неармованим титановим сплавом. Щоб оцінити вплив армувальних часток на мікротвердість була обрана ділянка вільна від пор, яка має різні мікроструктурні складові, характерні для досліджуваного матеріалу. Матриця композиту, яка в основному складається з титану та деяким вмістом Mn та Fe має найменшу мікротвердість і становить 3,5 - 5,9 ГПа залежно від вмісту армувальних часток та температури спікання. Твердий розчин ідентифікований як зерна α -титану (рис. 4.5), мають дещо вищу мікротвердість, яка становить 6,0 – 9,4 ГПа. Найвища мікротвердість була виміряна для фаз, які були ідентифіковані як Ti + високомодульні сполуки і становили 8,1 – 12,1 ГПа відповідно до вмісту армувальних частинок.

Слід зауважити, що сполуки бори́ду титану мають вищу твердість порівняно з іншими високомодульними сполуками, розподіленими в зернах титану. Тому нерівномірність твердості по об'єму зерна може бути пов'язана з нерівномірним скупченням зміцнюючих частинок. Ці скупчення можуть призводити до локальних збільшень мікротвердості в окремих ділянках зерен.

Твердість титанових сплавів значною мірою залежить від їхньої мікроструктури, яка, в свою чергу, формується під час отримання композитів та їх термічної обробки. Залежно від способу отримання, термічної обробки або фазового складу мікротвердість матеріалу з однаковим хімічним складом буде суттєво відрізнятися [182, 183]. Отримані результати по мікротвердості добре

узгоджуються з літературними даними. Так, β титанові сплави в стані після загартовування з області присутності β -фази мають мікротвердість у діапазоні 2,74 – 3,04 ГПа. Збільшення ж частки α -фази призводить до підвищення мікротвердості до значень 4,51–4,9 ГПа [184]. Так, автори роботи [185], отримали аналогічну мікротвердість матриці, а також показали, що твердість реакційного шару, який був ідентифікований як суміш TiB і TiC становить 13,3 ГПа, що також відповідає мікротвердості в області скупчення високомодульних сполук композиту із 30 % (мас.).

Таблиця 4.3 – Вплив вмісту армуючої добавки та температури спікання на мікротвердість структурних складових титаноматричних композитів

Склад композиту, % мас	Температура спікання, °C	Структурна складова	Мікротвердість (HV), ГПа
90 Ti – 10 лігатура	1100	(β -Ti) (α -Ti) HMR	3,4÷4,3 5,5÷5,9 —
	1200	(β -Ti) (α -Ti) HMR	3,3÷3,5 6,0÷6,5 —
80 Ti – 20 лігатура	1100	(β -Ti) (α -Ti) HMR	4,2÷4,7 5,7÷6,2 8,1 ÷ 9,4
	1200	(β -Ti) (α -Ti) HMR	4,6÷5,8 6,1÷7,5 8,3÷10,9
70 Ti – 30 лігатура	1100	(β -Ti) (α -Ti) HMR	4,8÷5,9 7,7÷8,8 9,6÷11,4
	1200	(β -Ti) (α -Ti) HMR	4,6÷5,6 7,4÷9,5 10,9÷12,0

4.2 Основні фізико-механічні властивості титаноматричних композитів різних компонентних складів

Вибір титанових сплавів для використання у різних сферах промисловості тісно пов'язаний із їхньою здатністю відповідати вимогам конкретних умов експлуатації. Матеріали, що використовуються для виготовлення виробів, повинні забезпечувати необхідний комплекс механічних властивостей залежно від умов їх роботи. Одними з найважливіших характеристик є стійкість до навантажень та стабільність властивостей при високих температурах. Забезпечення високих і стабільних механічних властивостей є однією із умов отримання титаноматричних сплавів.

У цьому підрозділі наведено аналіз основних фізико-механічних властивостей титаноматричних композитів із різним вмістом армувальних фаз. Окрему увагу приділено впливу компонентного складу на такі ключові характеристики, як границя міцності на згин, умовна границя плинності при стисненні твердість та тріщиностійкість. Виявлення взаємозв'язків між структурними параметрами та фізико-механічними властивостями є важливим етапом у розробці нових композитів із прогнозованими характеристиками.

4.2.1 Фізико-механічні властивості при кімнатній температурі

В таблиці 4.4 представлено результати дослідження механічних властивостей композитів, отриманих шляхом випробування зразків на згин та на стиснення за кімнатної температури. Випробування проводили для зразків із різним вмістом лігатури після відпалу при температурах 1100, 1150, 1200 та 1250 °C.

Таблиця 4.4 - Залежність механічних властивостей титаноматричних композитів від вмісту лігатури та температури спікання

Склад композиту, % мас	Т спікання, С	$\sigma_{зг}$, МПа	HRC	σ_{001} , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	$\delta_{пл}$, МПа
90 Ti – 10 лігатура	1100	705	22,0	640	897	1522	15
	1150	578	20,0	571	772	1319	15
	1200	596	20,0	715	1064	1800	21
	1250	746	24,0	556	919	1886	19
80 Ti – 20 лігатура	1100	539	22,0	604	1015	1674	9
	1150	458	28,5	766	1283	1885	5
	1200	437	42,0	869	1528	2291	1
	1250	381	40,0	529	880	1655	11
70 Ti – 30 лігатура	1100	432	41,0	785	1310	1905	2
	1150	293	46,0	518	1172	2293	2
	1200	408	49,0	574	1235	2277	2
	1250	506	56,0	855	1417	2180	7

На рисунку 4.6 зображені криві деформації при випробуваннях на стиснення композитів відпалених при різних температурах. Аналіз наведених даних показує, що вміст лігатури значно впливає на зміцнення матеріалу, особливо на його пластичність. Зразки, леговані 10 % (мас.) лігатури (рис. 4.6, а), демонструють значно вищу пластичність (15–20 %) порівняно зі зразками з більшим вмістом лігатури, у яких пластичність варіюється в межах від 2 до 10 % (рис. 4.6, б, в). Крім того, слід зауважити, що зменшення пластичності при вмісті 20 та 30 % (мас.) армувальних компонентів призводить до зниження показників міцності на згин.

Значення границі плинності ($\sigma_{0.2}$) для всіх концентрацій лігатури залишаються на достатньо високому рівні, характерному для титанових сплавів. Збільшення вмісту високомодульної складової в шихті до 20 та 30 % (мас.) призводить до підвищення значень границі плинності але в свою чергу знижує його пластичні характеристики порівняно з композитом із 10 % (мас.) лігатури. Відзначається значна залежність рівня зміцнення від температури спікання. У

більшості випадків границя плинності збільшується із підвищенням температури спікання до 1200 °С і при подальшому підвищенні температури дещо знижується. Цей ефект можна пояснити збільшенням частки керамічної фази у структурі сплавів (див. табл. 4.1), зменшенням пористості при даній температурі та утворенню більш щільної і однорідної структури. Зміцнення, обумовлене значним вмістом керамічної складової, досягає надзвичайно високого рівня: $\sigma_{0.2} = 1000\text{--}1500$ МПа. Це свідчить про потенційно високу жароміцність цих сплавів, оскільки саме наявність керамічної фази, яка може утворюватися у вигляді дисперсних часток або безперервного каркасу, забезпечує збереження високотемпературної міцності навіть за екстремальних умов експлуатації.

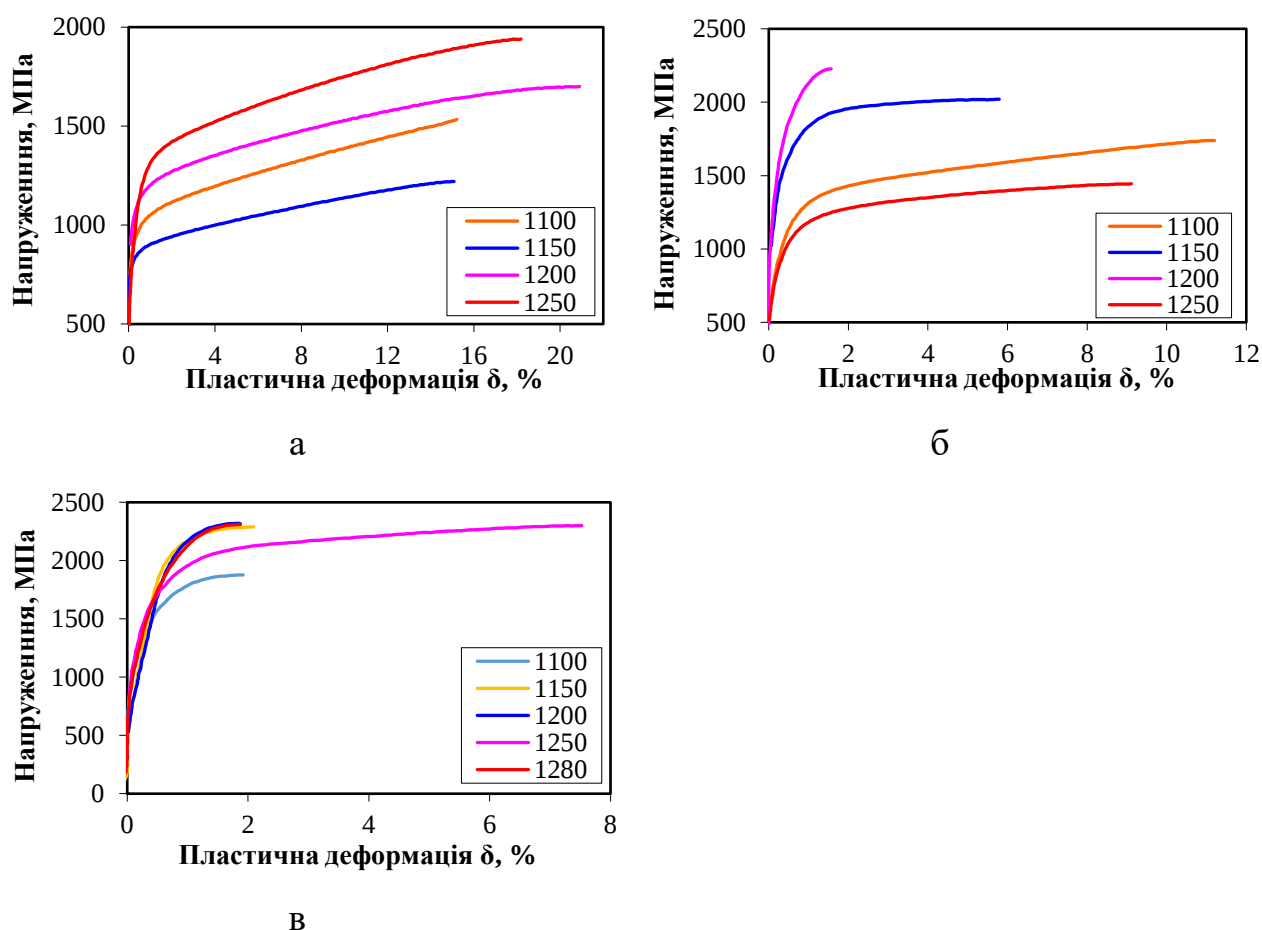


Рисунок 4.6 - Криві деформації при випробуваннях на стиснення композитів відпалених при різних температурах із різним вмістом лігатури: а – 10 % (мас.); б – 20 % (мас.); в – 30 % (мас.)

Твердість композитів зростає зі збільшенням армуючої фази та температури відпалу. Найнижчі показники твердості має композит із вмістом 10 % (мас.) лігатури і становить на рівні 22 – 24 HRC, найбільші значення твердості має композит із вмістом 30 % (мас.) лігатури (45 – 56 HRC).

На рисунку 4.7 представлено вплив вмісту армувальних часток на тріщиностійкість титаноматричних композитів, відпалених за температури 1200°C. Як видно з рисунку, тріщиностійкість знижується зі збільшенням вмісту лігатури, що також пов'язано із збільшення об'ємної частки керамічної фази у структурі сплавів.

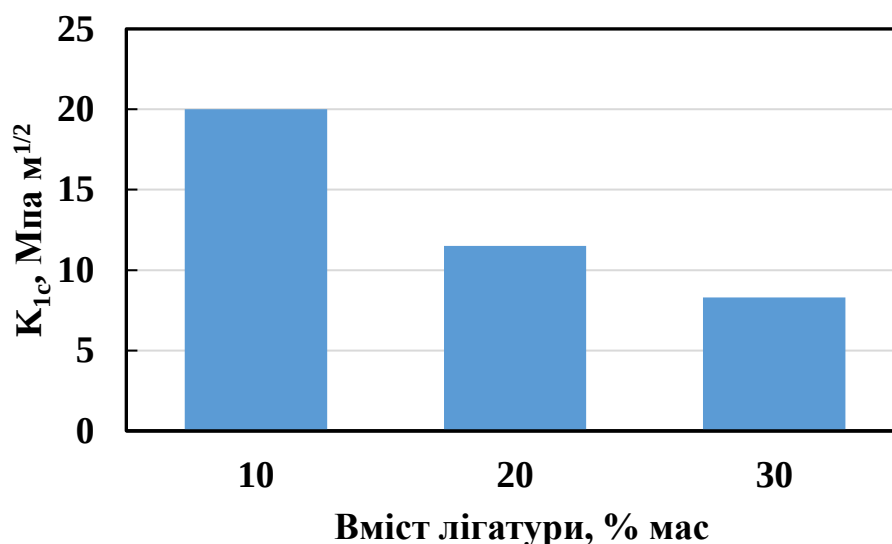


Рисунок 4.7 - Вплив кількості лігатури на тріщиностійкість композиту

4.2.2 Фізико-механічні властивості при підвищених температурах

Ефективне застосування титанових сплавів у сучасній промисловості вимагає глибокого розуміння їхніх механічних властивостей за різних умов експлуатації. Зокрема, здатність витримувати високі температури є критично важливою для багатьох застосувань. Оскільки титанові сплави широко використовуються в галузях, де висувуються високі вимоги до надійності та довговічності конструкцій, забезпечення стабільних механічних характеристик

при підвищених температурах є ключовим завданням сучасних матеріалознавчих досліджень.

Для визначення високотемпературних механічних характеристик композитів були проведені випробування на стиск за температур 600 , 700 та 750 °С (табл. 4.5). Для випробувань нами були обрані композити, відпалені за температури 1200 °С.

Таблиця 4.5 - Залежність механічних властивостей титаноматричних композитів від вмісту лігатури при температурах випробування 600 , 700 та 750 °С

Склад композиту, % мас	Т випроб., С	σ_{001} , МПа	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\delta_{пл}$, МПа
90 Ti – 10 лігатура	600	290	322	43,5
	700	185	204	46,9
	750	—	—	—
80 Ti – 20 лігатура	600	603	721	6,2
	700	393	466	32,2
	750	235	277	34,1
70 Ti – 30 лігатура	600	743	821	39,2
	700	361	440	38,7
	750	202	226	46,2

На рисунку 4.8 наведені результати досліджень впливу температури випробувань на границю плинності при стисненні для матеріалів із різним вмістом лігатури. З наведених даних видно, що композити з вмістом лігатури 20 та 30 % (мас.) демонструють значно вищу жароміцність порівняно з матеріалами, що містять 10 % (мас.) лігатури. Найвищі значення границі плинності, рівні ~ 821 МПа та ~ 721 МПа відповідно, мають композити із вмістом 30 та 20 % (мас.) лігатури при температурі випробування 600 °С, тоді як композит із 10 % (мас.) лігатури має найнижче значення границі плинності, що становить ~ 322 МПа, що в 2,2–2,5 рази менше.

При температурі випробування 700 °С спостерігається деяке зниження границі плинності композитів із вмістом 20 та 30 % (мас.) лігатури, які становлять ~ 440-466 МПа відповідно. Для композиту з 10 % (мас.) лігатури границя плинності при цій температурі є значно нижчою й становить лише 204 МПа, тому дослідження на стиснення при температурі 750 °С проводили тільки для композитів із вмістом 20 та 30 % (мас.).

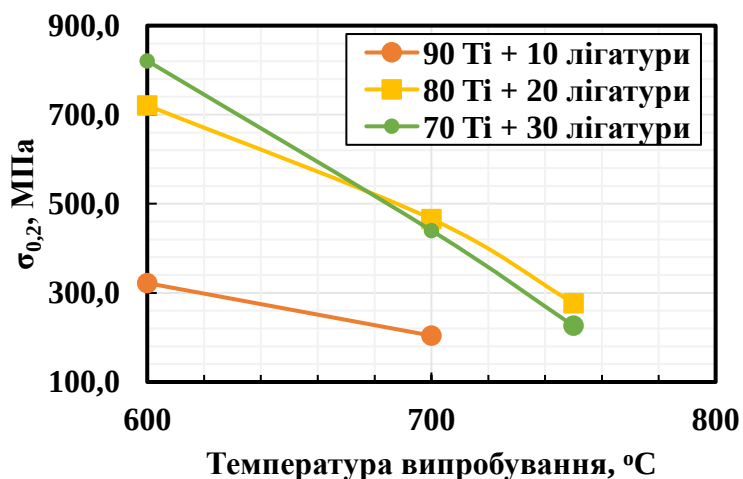


Рисунок 4.8 - Вплив температури випробування на границю плинності композитів з різним вмістом лігатури, % (мас.)

Отримані значення при високотемпературному випробовуванні на стиснення є надзвичайно високими для композиційних сплавів з титановою матрицю [186], що свідчить про високу перспективність досліджених композитів для використання в умовах підвищених температур.

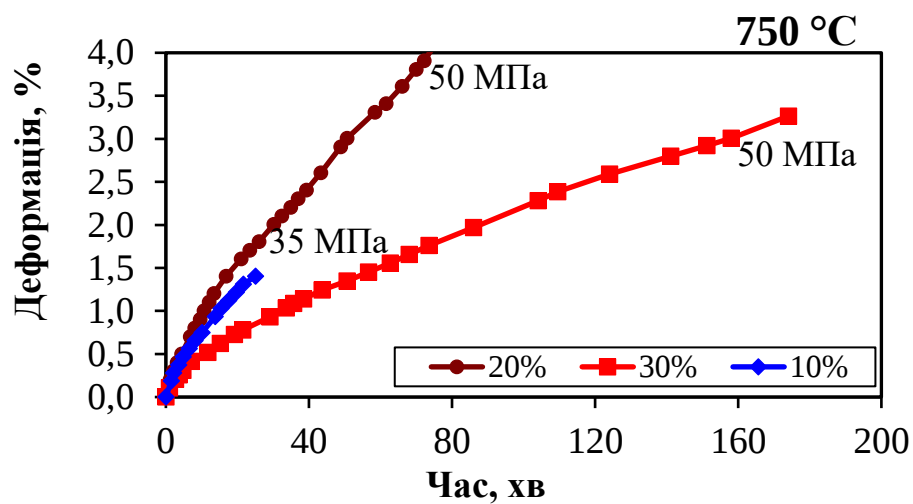
Для підтвердження висновків щодо високотемпературних властивостей отриманих композитів було проведено аналіз їхньої стійкості до повзучості. Дослідження виконували за методикою триточкового вигину, детально описаною в роботі [140]. Випробування проводили при температурах 700 та 750 °С. Результати розрахунку швидкості деформації на стадії сталої повзучості для кожного зразка наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Залежність швидкості деформації композиту від температури випробовування та навантаження

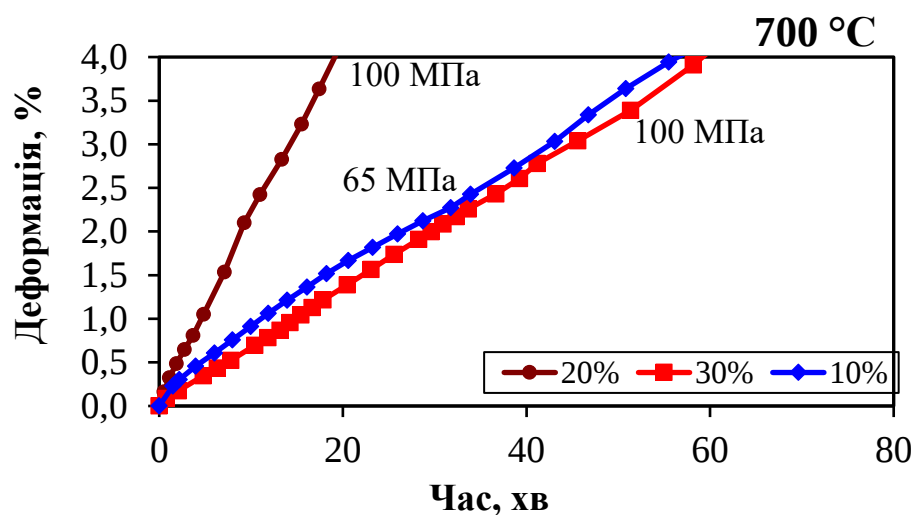
Вміст лігатури, % мас	$T_{\text{пов}}$	σ , МПа	$\dot{\epsilon}$, с^{-1}
90 Ti – 10 лігатура	700	65	$1,1 \cdot 10^{-5}$
	750	35	$8,5 \cdot 10^{-6}$
80 Ti – 20 лігатура	700	50	$7,5 \cdot 10^{-6}$
	750	100	$3,4 \cdot 10^{-5}$
70 Ti – 30 лігатура	700	50	$2,9 \cdot 10^{-6}$
	750	100	$1,1 \cdot 10^{-5}$

Для обох температур випробувань були визначені навантаження, за яких швидкість деформації не перевищує значення $\dot{\epsilon} \sim 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. З наведених даних таблиці випливає, що сплав з 30 % (мас.) лігатури дещо краще опирається повзучості, ніж сплав з 20 % (мас.) і значно краще, ніж сплав з 10 % (мас.) лігатури. Значення прикладеного напруження, за якого швидкість повзучості стає задовільною для сплаву з 10 % (мас.) лігатури є 35 МПа та 50 МПа для температур 750 та 700 °С, відповідно, для сплаву з 20 та 30 % (мас.) лігатури ці значення становлять 50 та 100 МПа.

Криві повзучості для сплавів із різним вмістом лігатури наведені на рис.4.9. Вони дозволяють оцінити, як склад матеріалу та температура впливають на здатність сплавів протистояти деформаціям під тривалим навантаженням у високотемпературному середовищі.



а



б

а – 50 МПа для композитів 20 та 30 % (мас.), 35 МПа для 10 % (мас.);

б – 100 МПа для композитів 20 та 30 % (мас.), 65 МПа для 10 % (мас.)

Рисунок 4.9 - Залежність швидкості повзучості композитів із різним вмістом лігатури при температурах випробовування 750 °C (а) та 700 °C (б) та різного навантаження

Таким чином, дослідження показали, що розроблені композиційні матеріали демонструють високу стійкість до повзучості та жароміцність при температурах, які є значними для титанових сплавів. Це свідчить про їхній потенціал для застосування в умовах високих температур.

Для кращого розуміння властивостей досліджених композитів доцільно порівняти їх із титановими матеріалами, дослідженими іншими авторами. Зокрема, у роботі [187] були розглянуті титанові композити із системи Ti – B₄C, отримані методом реакційного спікання у вакуумі за температури 1250 °C та подальшою екструзією при 1100 °C.

На рисунку 4.10 зображено зміну границі текучості при стисненні залежно від температури випробовування для цих матеріалів. З рисунку видно, що границя текучості чистого титану не перевищує ~400 МПа при температурі випробовування 350 °C. У композитів зі зміцнювальними частинками TiB та TiC спостерігається краща жаростійкість, зокрема найвище значення становить ~1036 МПа при температурі 350 °C для композиту із вмістом 12,1TiB – 2,9TiC (% , об.), подальше підвищення температури випробовування призводить до значного зниження границі текучості. Отже дані матеріали, продемонстрували значно нижчі значення границі текучості у всьому температурному діапазоні в порівнянні з дослідженими нами композитами.

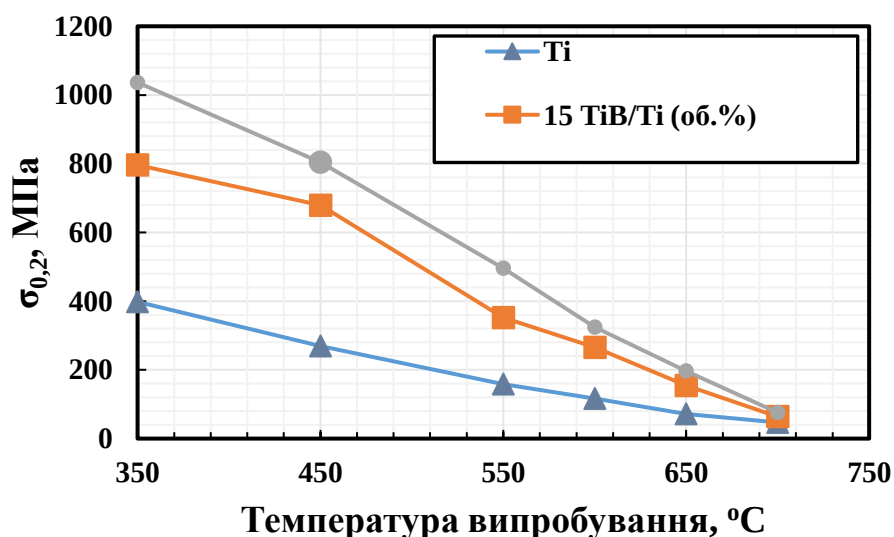


Рисунок 4.10 - Зміна границі плинності при стисненні з температурою для чистого титану, композиту з 15 TiB/Ti (% , об.) та (12,1 TiB – 2,9 % TiC)/Ti (% , об.) композитів [187].

Таким чином, на основі отриманих даних та порівняння з іншими дослідженими титановими композитами, видно, що наші матеріали мають суттєві переваги щодо механічної стійкості та жаростійкості при високих температурах, що робить їх перспективними для застосування в авіаційній та космічній галузях, де вимоги до матеріалів є надзвичайно жорсткими.

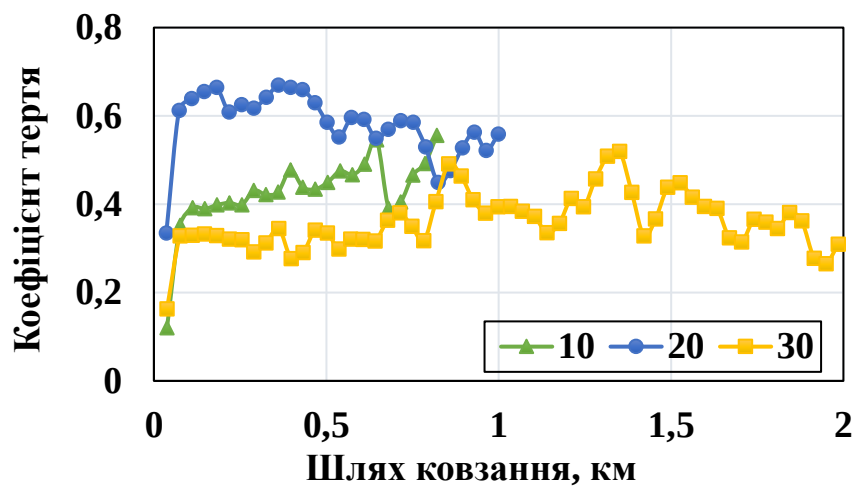
4.3 Триботехнічні властивості армованих титаноматричних композитів

Для оцінки впливу армуючих добавок на зносостійкість титаноматричного композиту було проведено триботехнічні випробування зразків у парі зі швидкорізом Р18. Для випробувань були обрані зразки, спечені при температурі 1200 °С, оскільки саме цей температурний режим забезпечує оптимальне спікання матеріалу, що сприяє кращому розподілу армуючих частинок та утворенню щільної матриці. Вибір цієї температури базується на попередніх дослідженнях, які підтвердили, що саме при 1200 °С досягаються найкращі фізико-механічні властивості композиту.

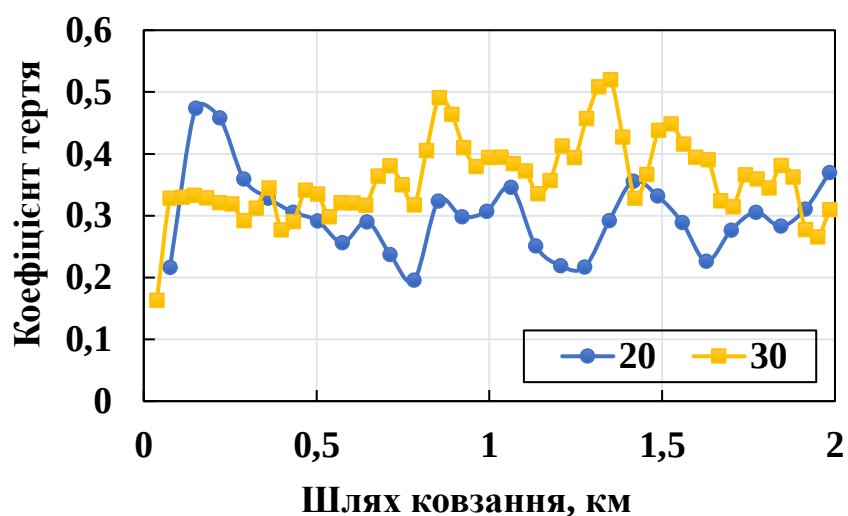
На рисунку 4.11 представлена залежність коефіцієнтів тертя від швидкості ковзання для композитів з різним вмістом армуючих фаз. Як можна бачити з рисунку 4.11 для всіх складів композитів та швидкості ковзання величина коефіцієнту тертя на початку шляху має найменше значення, що пояснюється припрацюванням матеріалу. Однак, спостерігаються деякі відмінності у відстані припрацювання. Тривалість періоду припрацювання зростає зі збільшенням швидкості ковзання.

При швидкості ковзання 2 м/с (рис. 4.11, а) найвищим коефіцієнтом тертя μ на рівні 0,6-0,65 відзначається композит із вмістом 20 % (мас.) армувальних частинок, при чому після проходження шляху 1 км відбувається катастрофічний знос, при якому даний матеріал перестає працювати. Аналогічний ефект проявляється також для композиту із вмістом 10 % (мас.) високомодульних

сполук, але стадія катастрофічного зношування для нього проявляється при меншій відстані ковзання ($\sim 0,78$ км) та дещо менших значеннях μ ($\sim 0,52$). Збільшення ж кількості лігатури до 30 % (мас.) призводить до зниження коефіцієнту тертя до значень 0,4 – 0,5.

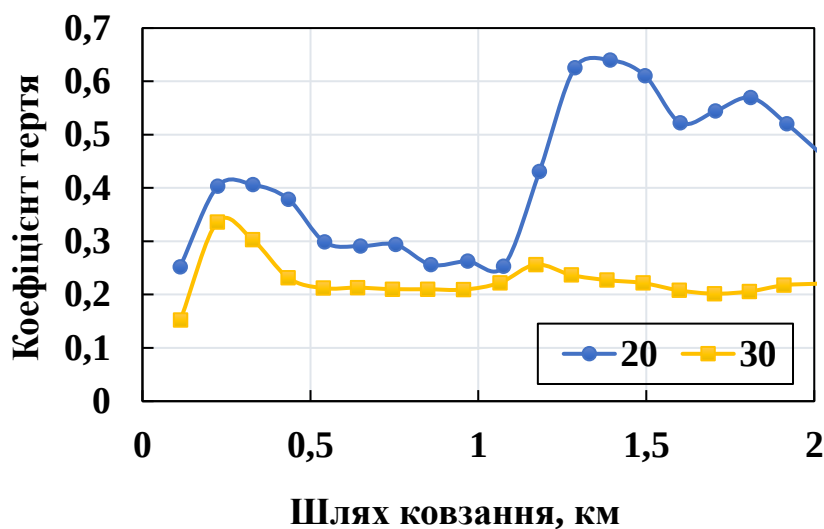


а



б

Рисунок 4.11 Залежність характеру зміни коефіцієнта тертя від шляху ковзання та швидкості (а - $V = 2$ м/с; б - $V = 4$ м/с; в - $V = 6$ м/с) з різним вмістом лігатури, % (мас.)



в

Рисунок 4.11, аркуш 2

Дослідження коефіцієнту тертя при швидкості ковзання 4 м/с (рис. 4.11, б) досліджували для композитів із 20 та 30 % (мас.) армувальних частинок. Найбільшим коефіцієнтом тертя μ ($\sim 0,3 - 0,49$) володіє композит 70 Ti – 30 лігатури % (мас.).

Варто зазначити, що на кривій тертя (рис. 4.11 а, б), особливо при швидкостях ковзання 2 та 4 м/с спостерігається коливання даних коефіцієнту тертя. Таке коливання може бути пов'язане з механізмом зношування. Відомо, що титанові сплави особливо схильні до адгезивного зношування, що призводить до залипання та пошкодження поверхні [188]. Сильна тенденція до адгезії титану чітко відображається у високому та нестабільному коефіцієнті тертя, що свідчить про «stick-slip» (стрибок-прослизання) адгезійну поведінку титанових сплавів при ковзанні [189]. Зі збільшенням тангенціальної сили спостерігається поступове зростання площі контакту між поверхнями, що супроводжується утворенням мікроскопічних нерівностей, які залишаються в адгезійному контакті, утворюючи короточасний «стрибок». Однак, при перевищенні певного порогового значення сили, зчеплення руйнується, і

поверхні різко «прослизують» одна відносно одної. Цей цикл «стрибок-прослизання» повторюється, що пояснює широкі коливання сліду тертя [188].

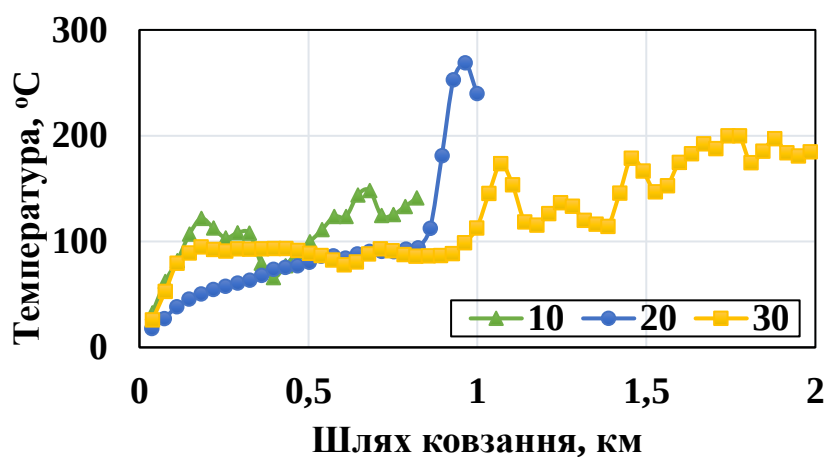
Із збільшенням швидкості ковзання до 6 м/с (рис. 4.11, в) характер даних закономірностей принципово змінюється. Після виходу на режим сталого тертя для композиту із вмістом 30 % (мас.) армувальних частинок коефіцієнт тертя зменшується до значень $\sim 0,2-0,23$. Зменшення коефіцієнту тертя при збільшенні швидкості ковзання можна пояснити утворенням оксидної плівки внаслідок збільшення температури в зоні трібоконтакту (тобто відбувається окисне зношування) [189]. Як бачимо з рисунку 4.12 температура в зоні тертя зростає із збільшенням швидкості тертя.

При швидкості ковзання 6 м/с температура в зоні трібоконтакту становить ~ 287 °С для обох зразків, при чому, після проходження шляху $\sim 1,2$ км температура в зоні трібоконтакту для композиту армованого 30 % (мас.) дещо знижується (рис. 4.12, в). Тобто, можна припустити, що відбуваються різні механізми зношування [190].

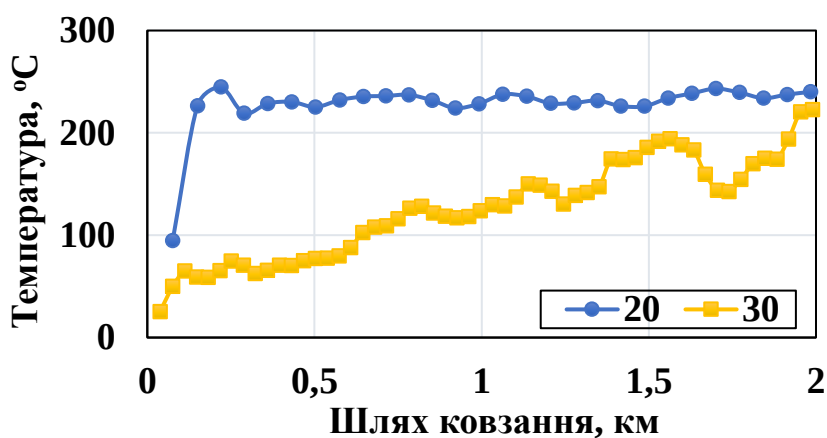
Для композиту 80 Ti – 20 % (мас.) основним механізмом зношування є адгезійне зношування. На початкових стадіях зношування утворюється плівка, яка сприяє зниженню коефіцієнту тертя, але вплив локальних температур в зоні трібоконтакту роблять її нестабільною, через що вона не здатна забезпечити тривалий захист. Після проходження шляху 1 км, відбувається утворення мікротріщин у плівці, що призводить до її руйнування та повторного формування. Постійне порушення цілісності плівки під дією температур та механічного навантаження призводить до інтенсивного зношування і зрештою до руйнації зразка.

Для композиту армованого 30 % (мас.) лігатури основним механізмом зношування є окисне зношування [190]. Тобто на поверхні тертя утворюється захисна плівка, яка діє як мастило. Таким чином контакт відбувається не між двома матеріалами, а між кожним матеріалом і захисною плівкою. Згідно літературним даним [191] утворена плівка складається з трибооксидів, частинок

TiC та TiB , яка може не тільки підвищити зносостійкість, але й забезпечити зниження і стабільність коефіцієнта тертя (рис. 4.12, в). Якщо утворюється невелика кількість нестійкого трибологічного шару, який складається здебільшого з металевих частинок і невеликої кількості трибооксидів, то захисний шар руйнується і зникає, що призводить до збільшення коефіцієнту тертя і відповідатиме значенням, що відповідають домінуючому механізму зношування – адгезійно-абразивному (для композиту із вмістом 20 % (мас.) армувальних частинок) [190].

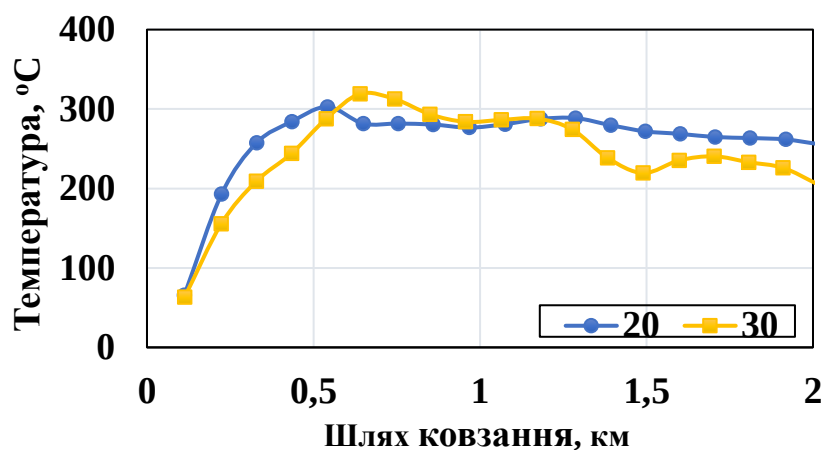


а



б

Рисунок 4.12 Залежність характеру зміни температури зони трібоконтакту від шляху ковзання та швидкості (а - $V = 2$ м/с; б - $V = 4$ м/с; в - $V = 6$ м/с) з різним вмістом армуючих складових



В

Рисунок 4.12, аркуш 2

Результати оцінки зносостійкості титаноматричних композитів від вмісту армувальних частинок та швидкості ковзання наведені в таблиці 4.7 (абсолютні значення інтенсивності зношування) та рис. 4.13 (значення питомого зношування, розраховані згідно з формулою 2.4) показали, що при швидкості ковзання 2 м/с композит із вмістом 10 % (мас.) лігатури зазнав найбільшого масового зношування, яке перевищує рівень зносу з вмістом 20 та 30 % (мас.) армувальних частинок більше ніж в 1,4 рази.

Подальше підвищення швидкості ковзання призводить до суттєвого зниження масового зносу композитів із вмістом 20 та 30 % (мас.) армувальних частинок. Тобто, при швидкості ковзання 4 м/с зношування композиту зменшується майже в 13 разів для 80 Ti – 20 лігатури, % (мас.) та в 20 разів для 70 Ti – 30 лігатури, % (мас.). При підвищенні швидкості ковзання до 6 м/с, масове зношування знижується в 2 (для 80 Ti – 20 лігатури, % (мас.)) та 1,5 (для 70 Ti – 30 лігатури, % (мас.)) разів, порівняно зі швидкістю 4 м/с.

Таблиця 4.7 - Залежність масового зношування титаноматричних композитів армованих лігатурою складу 65 TiH₂ – 30 ФСМ – В₄С (%, мас.) від швидкості ковзання

Склад композиту, % (мас.)	V, м/с	P, Мпа	Інтенсивність масового зношування зразка, Δm, мг/км	Інтенсивність масового зношування контртіла, Іm, мг/км
90 Ti – 10 лігатури	2	0,5	143,25	10,4
	4	0,5	–	–
	6	0,5	–	–
80 Ti – 20 лігатури	2	0,5	80,4	4,1
	4	0,5	7,3	4,5
	6	0,5	4,2	5
70 Ti – 30 лігатури	2	0,5	73,3	4
	4	0,5	6,4	5,2
	6	0,5	3,7	5,5

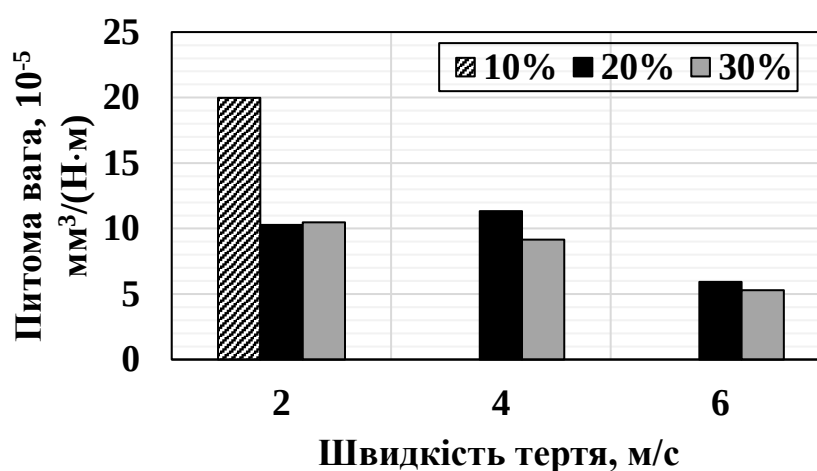


Рисунок 4.13 - Вплив швидкості тертя на питомий знос титаноматричного композиту

Аналіз морфології зношених поверхонь композитів за різних умов показані на рисунку 4.14. Зношування композиту із вмістом 10 % (мас.) зміцнюючих частинок (рис. 4.14, а) відбувається за рахунок переважно пластичних процесів, таких як мікроподрібнення та мікрорізання. На зношеній поверхні композиту із вмістом 10 % (мас.) армувальних часток виявлені численні адгезійні кратери та

глибокі мікроборозди. Ці типові характеристики вказують на наявність абразивного та адгезійного зносу. Крім того, на зношеній поверхні композиту спостерігалися численні тріщини. Через тріщини розмір продуктів зношування збільшувався, і кількість втрат маси значно зростала. Продукти зношування в основному складались з дрібних частинок, внаслідок відшарування частинок титанового композиту та сталевого контртіла.

Збільшення вмісту армувальних частинок до 20 % (мас.) (рис. 4.13, б) призвело до зниження інтенсивності абразивного зношування, про що свідчить зменшення глибини і ширини канавок на поверхні зносу. Спостерігається формування відносно гладкої поверхні з незначними дефектами у вигляді дрібних подряпин та невеликих островців перенесеного матеріалу.

Тоді як при вмісті армувальних частинок 30 % (мас.) та швидкості ковзання 6 м/с на мікроструктурі поверхні майже відсутні риси мікрорізання, а також спостерігається менша кількість продуктів зношування. Тобто між зразком і контртілом утворюється перехідний шар, який складається зі зношених частинок композиту та Ti-Fe оксидів. Утворений шар перешкоджає прямому контакту між двома поверхнями, що в свою чергу призводить до покращення зносостійкості.

Механізм утворення захисної плівки в процесі тертя описано багатьма роботами [188, 191, 192]. В роботі [191] показали, що вміст і тип утворених оксидів на поверхні тертя залежить від швидкості ковзання. Так, при низьких швидкостях ковзання був виявлений лише діоксид титану, наступне підвищення швидкості призвело до утворення рихлот, що вміщують оксиди TiO, TiO₂, та Fe₂O₃. Утворення зносостійкого трибологічного шару спостерігався при ще більших швидкостях ковзання. Даний шар мав дрібні і компактні оксиди, що призвело до значного зниження зношування матеріалу.

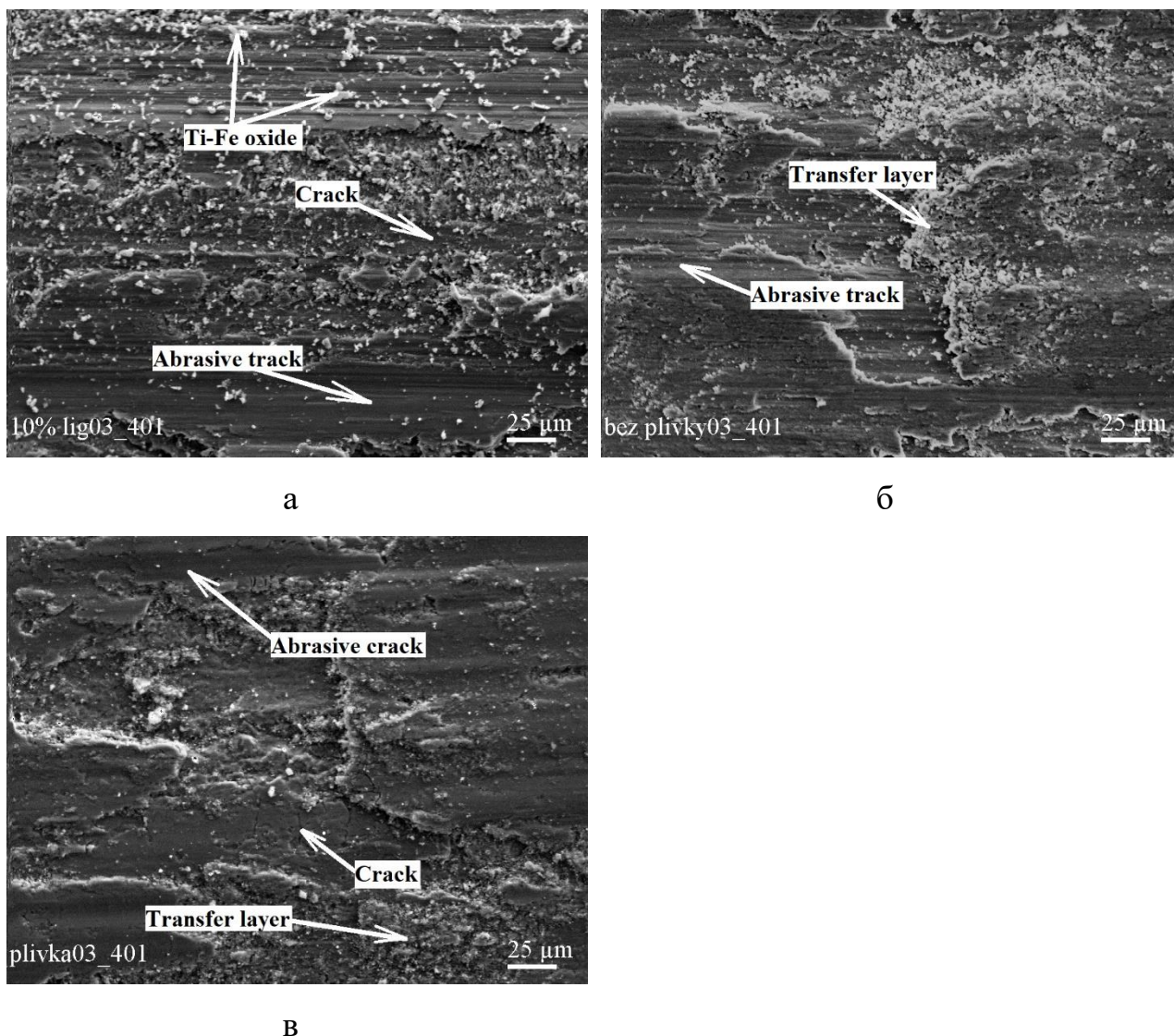


Рисунок 4.14 - Мікроструктура поверхні тертя композитів з різним вмістом армуючої складової та швидкістю тертя: а – 10 % (мас.) при швидкості 2 м/с; б - 20 % (мас.) швидкість тертя 6 м/с; в - 30 % (мас.) швидкість тертя 6 м/с

Ще одним параметром при дослідженні процесів тертя є характер зношування контртіла. Як можна бачити з таблиці 4.7 при швидкості ковзання 2 м/с та вмісту армуючих компонентів 10 % (мас.) інтенсивність зношування контртіла становить 10 мг/км, при швидкості ковзання 4 м/с інтенсивність зношування контртіла зменшується майже в 2 рази, що свідчить про утворення захисної плівки і переходу зразка до окисного типу зношування. При цьому, слід зауважити, що вміст армувальних частинок 30 % (мас.) та швидкість ковзання 6 м/с призводить до зношування контртіла в 2 рази швидше, ніж самого композиту.

Крім того, на поверхні зношених доріжок контртіл при швидкості 2 м/с (рис. 4.15, а) спостерігаються глибокі мікроборозди тертя та вирви. Чергування мікроборозен та адгезійних плям, при швидкості ковзання 4 м/с (рис. 4.15, б) що утворилися в результаті циклічного повторення процесів прилипання та відриву, є характерною ознакою режиму «stick–slip» і свідчить про переважання адгезійного зношування. Окисний тип зношування підтверджується захисною плівкою, чітко вираженою на рисунку (рис. 4.15, в)

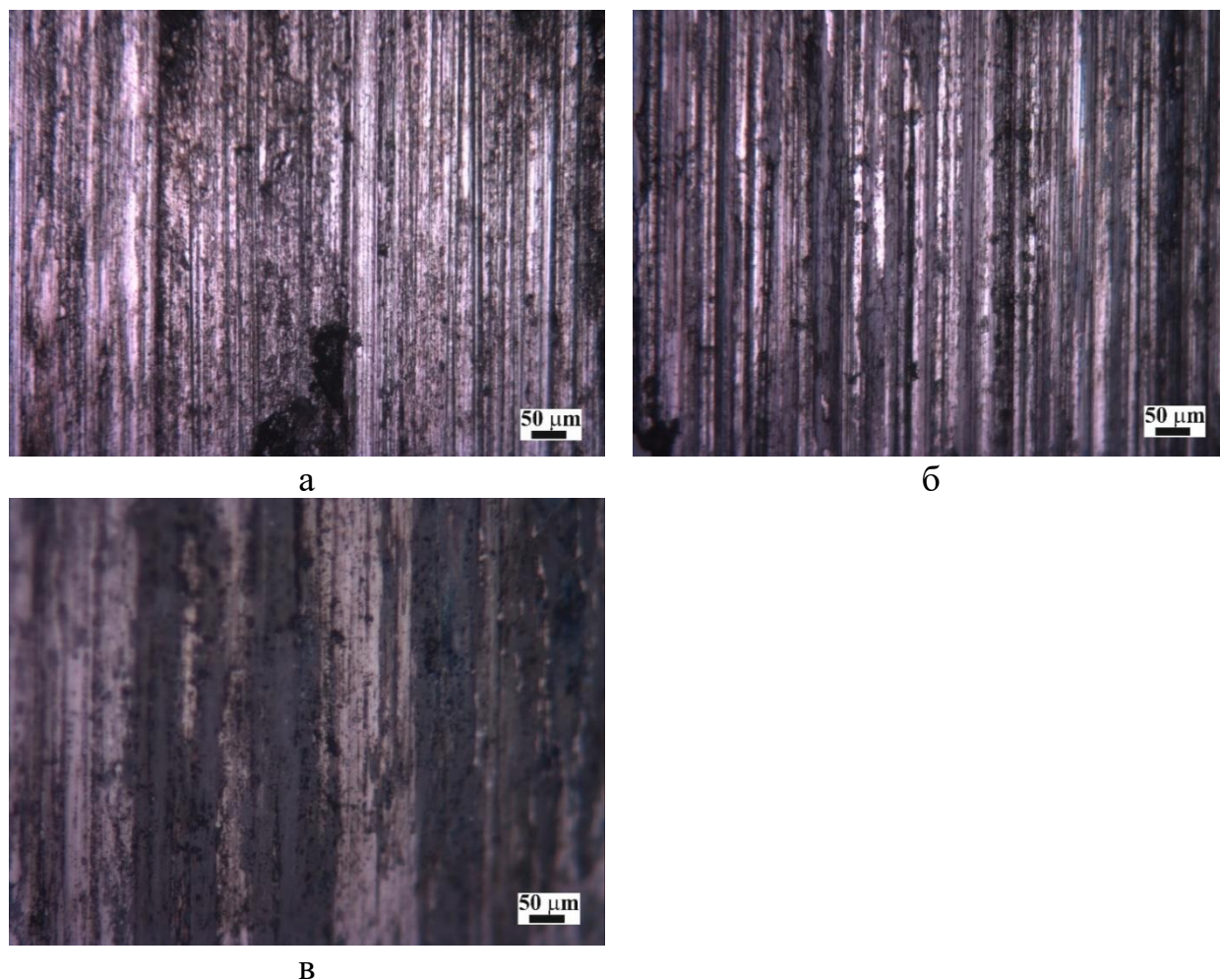
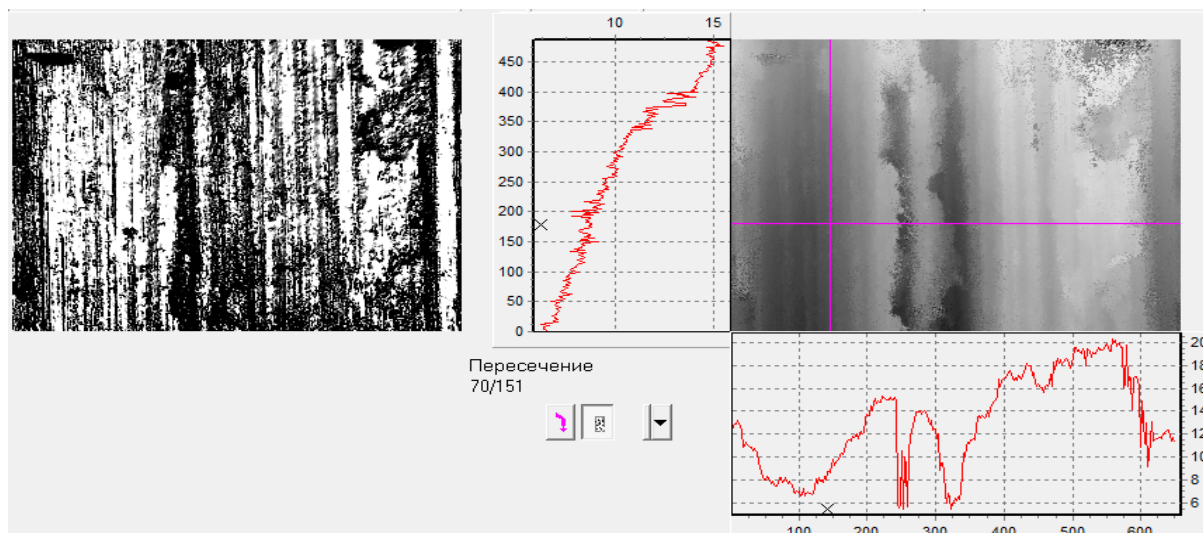


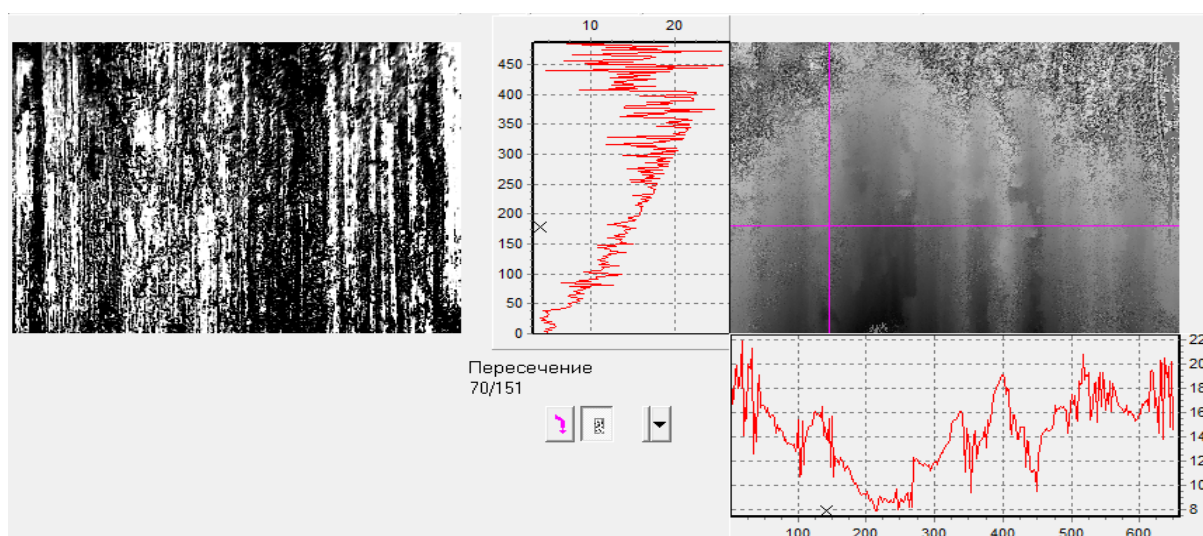
Рисунок 4.15 - Поверхня зношування контртіла в залежності від швидкості тертя: а – 2 м/с; б - 4 м/с; в - 6 м/с

Площу та глибину слідів зношування композитів вимірювали шляхом отримання 2D профілів поверхні за допомогою профілометра. 2D-профілі зношування показані на рисунку 4.16, який демонструє ступінь зношування в

різних умовах ковзання. Як можна бачити з рисунку 4.16, а, поверхня тертя має значні відшарування та нерівності, що підтверджує адгезійно-абразивний механізм зношування. Характер 2D профілю композиту при швидкості 6 м/с характеризується більш плавними та дрібними бороздами, що підтверджує утворення захисної плівки.

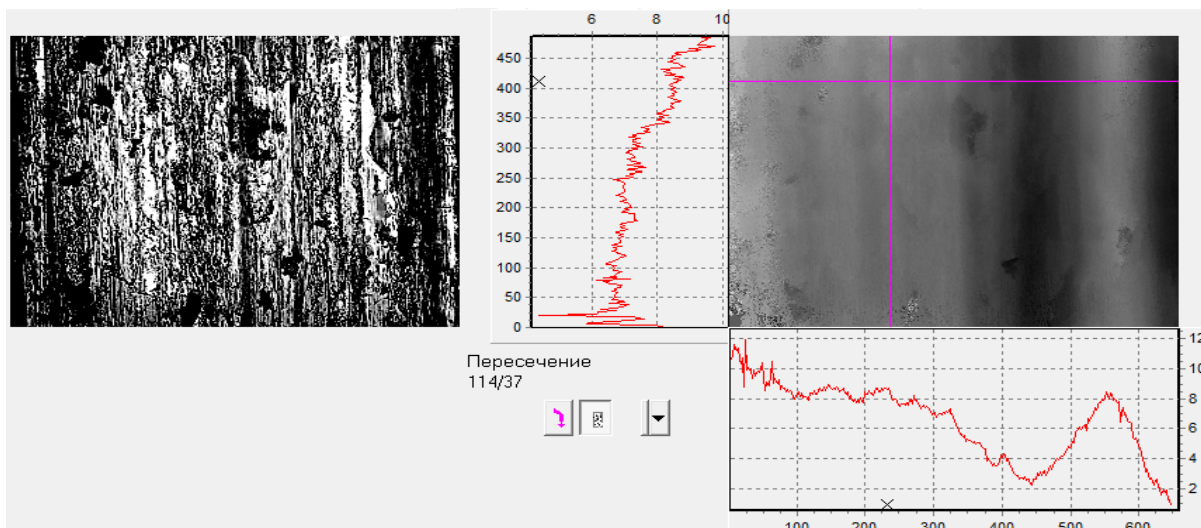


а



б

Рисунок 4.16 - Мікроструктура поверхні тертя 2D профіля після випробувань на зносостійкість композиту із вмістом 30 % (мас.) армувальних частинок при швидкостях ковзання: а – 2 м/с; б – 4 м/с, в – 6 м/с



В

Рисунок 4.16, аркуш 2

4.4 Дослідно-промислова апробація результатів роботи

Для перекачування в'язких середовищ — мінеральних масел, мастил, парафінів, нафтопродуктів тощо широко застосовуються шестеренні насосні установки.

Відомо, що близько 50 % часу, який витрачається на ремонт шестеренних насосів, припадає на заміну швидкозношуваних деталей (клапанних вузлів та циліндропоршневих пар).

Головною функцією клапана шестеренного насоса є запобігання блокування вихідного трубопроводу або надмірному підвищенню тиску на виході насоса, що може спричинити перегорання електродвигуна або пошкодження обладнання трубопровідного обладнання.

Сідло клапана є важливим компонентом шестеренного насоса, який виконує функцію ущільнення та регулювання потоку робочої рідини. Його конструкція та матеріал значно впливають на ефективність і довговічність насоса. Зазвичай, сідла клапанів виготовляються з хромокремнистої або хромистої сталі із твердістю 50 - 56 HRC.

Сідла клапанів шестеренних насосів працюють в екстремальних умовах, що обумовлює високі вимоги до матеріалів, з яких вони виготовляються. До основних факторів, що впливають на роботу сідел, належать:

- Високий тиск: Робоча рідина, особливо в'язкі мастила та нафтопродукти, створює значний тиск на сідло клапана.
- Абразивне зношування: Наявність абразивних частинок у робочій рідині призводить до поступового зношування поверхні сідла.
- Корозія: Взаємодія з агресивними середовищами (кислоти, луги) може викликати корозію матеріалу сідла.
- Термічні навантаження: Під час роботи насоса сідло піддається впливу високих температур, що може призвести до його деформації або зміни властивостей матеріалу.
- Циклічні навантаження: Постійне відкривання та закривання клапана створює циклічні навантаження, що сприяють розвитку тріщин.

В умовах ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор» були проведені порівняльні випробування сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 для перекачування високов'язких середовищ. Випробуванням піддавалися сідла серійного виробництва, виготовлені із хромокремнистої сталі 40Х10С2М, та виготовлені в інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України методом порошкової металургії титаноматричні композити (рис. 4.17).



Рисунок 4.17 – Експериментальні зразки сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 виготовлені із титаноматричного композиту 70 Ti – 30 лігатури % (мас.)

Технологія формування розроблених матеріалів полягає у наступному (рис. 4.18):

- дозування вихідних порошків;
- змішування та одночасне подрібнення в планетарному млині протягом 9 хв;
- пресування заготовок при 600 МПа на гідравлічному прес;
- синтез у вакуумній печі зі швидкістю нагрівання 5...7 °С/хв у дві послідовні стадії: нагрівали до 600 °С з ізотермічною витримкою 30 хв. (для видалення основної кількості водню) і до 1250 °С з витримкою 60 хв.
- подрібнення синтезованої лігатури до дисперсного стану;
- з використанням отриманої лігатури методом змішування отримували порошкову композитну шихту компонентного складу 70 Ті – 30 лігатури, % (мас.)
- пресування на гідравлічному пресі при 650 МПа;
- спікання у вакуумі при температурі 1200 °С.

З використанням розробленої технології було виготовлено дослідно-промислову партію сідел клапанів. В результаті порівняльних випробувань встановлено, що після 400 год. експлуатації інтенсивність зношування сідел клапанів, виготовлених із титаноматричного композиту у 1,48 разів менша порівняно із сідлами клапанів насосів серійного виробництва із хромокремнистої сталі 40Х10С2М.

Отже, виробничо-промисловими випробуваннями підтверджено високі експлуатаційні характеристики сідел клапанів, виготовлених із титаноматричного композиту 70 Ті – 30 лігатури % (мас.) та завдяки високим показникам жароміцності рекомендовано його застосування для виготовлення сідел клапанів насосів для перекачування високов'язких середовищ при температурі до 600 °С та в'язкості середовища до 22,5 Ст.

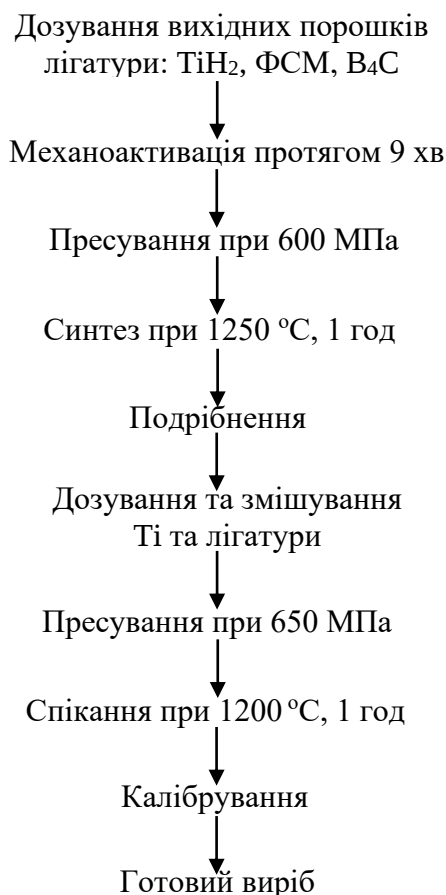


Рисунок 4.18 – Технологічна схема виготовлення сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 із титаноматричного композиту 70 Ti – 30 лігатури, % (мас.)

Титаноматричний композит, розроблений у рамках дисертаційного дослідження, пройшов успішну дослідно-промислову апробацію на ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор» та рекомендований до впровадження у виробництво сідел клапанів для насосів НМШ 5/25-2,5/6, призначених для перекачування високов'язких середовищ при підвищених температурах та знаходиться на стадії підготовки до серійного виробництва. (Акт використання результатів дисертаційної роботи від 21.01.2025 р.).

4.5 Висновки до розділу

1. Показано суттєву залежність структури та фазового складу сплаву композитів від вмісту лігатури та температури спікання. Зразки з більш високою концентрацією лігатури (20 та 30 % (мас.)) демонструють нижчий рівень пористості у порівнянні з зразками, що містять 10 % (мас.) лігатури, особливо при спіканні за температури 1200 °С. Це пояснюється посиленими дифузійними процесами та активацією механізмів масопереносу, що забезпечують ущільнення матеріалу.

2. Рентгеноструктурний аналіз показав, що всі зразки після спікання при складаються переважно з гексагонального α -Ti, із домінуючим піком площини (101). Виявлення β -Ti фази в незначній кількості підтверджує її стабілізацію при певних умовах хімічного складу. В композиті з 10 % (мас.) лігатури та температурі спікання 1200 °С присутні піки карбіду титану TiC та бориду титану TiB. При збільшенні вмісту армувальних часток до 20 % (мас.) паралельно з TiC та TiB спостерігається утворення потрійного Ti_5Si_3B .

3. Мікрорентгеноспектральний аналіз виявив наявність в структурі 3-х зон: матриця композиту – Ti + Fe,Mn,Si, зерна α -Ti та високомодульні сполуки типу TiB, $TiC_{0,5}$, Ti_5Si_3B . Кількість лігатури та температури спікання значно впливає на морфологію і розмір зерен α -Ti.

4. Показано, що температура спікання та вміст армувальних часток впливають на результати мікротвердості спеченого композиту. Найнижча твердість спостерігається для композиту з 10 % (мас.) лігатури. Підвищення температури спікання та армувальних часток призводить до підвищення мікротвердості складових. Таким чином у композита 70 Ti – 30 % (мас.) лігатура матриця має твердість $4,63 \div 5,62$ ГПа, мікротвердість α -Ti становить $7,36 \div 9,47$ ГПа, зона з найбільшою концентрацією високомодульних сполук для даного композиту має найбільше значення мікротвердості і досягає $10,86 \div 12,01$ ГПа.

5. Дослідження механічних властивостей показали, що значення границі плинності ($\sigma_{0.2}$) для всіх концентрацій мають високий рівень, характерний для аналогічних характеристик матеріалів. Відзначено, що із збільшенням вмісту лігатурної складової у вихідній шихті показники твердості і характеристики міцності зростають, а показники пластичності зменшуються. Показано, що збільшення об'ємної частки керамічної фази в структурі призводить до зниження тріщиностійкості титаноматричних композитів. Значення границі плинності досягає 1000 – 1500 МПа, що є надзвичайно високим для титанових сплавів і підтверджує їх перспективність для високотемпературних застосувань. Найкращими значеннями міцності при стисненні характеризуються композити спеченими при температурі 1200 °С, тому, зразки відпалені при цій температурі були обрані для подальших досліджень.

6. Високотемпературні випробовування показали, що найкращими жароміцними характеристиками володіють композити з вмістом лігатури 20 та 30 % (мас.), які досягають значень границі плинності ~ 721 МПа та ~ 821 МПа відповідно при температурі випробовування 600 °С. Подальше підвищення температурних випробувань призводить до поступового зниження границі плинності.

7. Випробування на повзучість показало, що швидкість деформації композитів у 5 разів перевищує їхню границю плинності при стисненні, що є значно більшим від типових співвідношень для титанових сплавів (2–3 рази) та інтерметалідів (1,5 рази). Але стійкість до повзучості та жароміцність залишаються на високому рівні, що свідчить про їхній потенціал для застосування в умовах високих температур.

8. Результати триботехнічних випробувань титаноматричних композитів показали, що швидкість зносу композитів змінюються зі швидкістю ковзання. При швидкості ковзання 2 м/с композити із вмістом 10 та 20 % (мас.) характеризуються катастрофічним зносом. Композит із вмістом 30 % (мас.) мають коефіцієнт тертя на рівні 0,4 – 0,5.

9. Механізми зносу композитів характеризувалися детальними експериментами та ретельним аналізом зношених поверхонь. Головним механізмом зносу при швидкості ковзання 2 м/с є адгезійний знос, характерний для титанових сплавів. При підвищенні швидкості тертя до 4 м/с механізм зносу змінюється на адгезійно-абразивний. Подальше збільшення швидкості до 6 м/с призводить до утворення захисної плівки на поверхні тертя, тобто характер зносу змінюється на окисний механізм.

10. Композит із вмістом 30 % (мас.) лігатури продемонстрував найкращі характеристики з точки зору трибологічних властивостей. З одного боку, він має високу твердість, гарну міцність та жароміцність. З іншого боку, поява трибошарів з трибооксидами сприяла підвищенню зносостійкості. Зі збільшенням швидкості ковзання до 6 м/с утворюється щільний трибошар з більшою кількістю трибооксидів, що запобігає прямому контакту в парах тертя та зниженню коефіцієнту тертя.

РОЗДІЛ 5 ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ДРІБНОДИСПЕРСНИХ НАПОВНЮВАЧІВ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ТИТАНОМАТРИЧНИХ СПЛАВІВ НА ВЛАСТИВОСТІ І СТРУКТУРУ ЕПОКСИКОМПОЗИТІВ

В останні роки постійно збільшуються темпи розвитку промисловості, у тому числі полімерних композитів. Розвиток матеріалознавства вимагає створення нових полімерних матеріалів із наперед заданими властивостями. Відомо [118, 120], що епоксидні композити відзначаються гарною адгезією до металу, кераміки, дерева, скла та пластмас. При цьому вони є стійкими до дії кислот, лугів низької та середньої концентрації, а також до нафтопродуктів [120]. За показниками міцності, діелектричними властивостями і теплотривкістю продукти затвердіння епоксидних композитів є кращими порівняно з іншими полімерними матеріалами.

Дослідження в області епокси полімерних композитів (ЕПК) із дисперсним наповнювачем важливо не лише з точки зору фундаментальних наукових відкриттів, але і для практичного впровадження цих матеріалів у широкий спектр промислових та технічних застосувань. Так, наукові дослідження в галузі полімерних композитів на основі епоксидних сполук та їх захисних покриттів є одні з найбільш розповсюджених класів матеріалів, які продовжують активно розвиватись.

Удосконалення експлуатаційних властивостей ЕПК визначається введенням в епоксидну смолу пластифікаторів, модифікаторів та наповнювачів у оптимальних концентраціях, які мають різний хімічний склад, морфологію та дисперсність. Ця стратегія спрямована на підвищення фізико-механічних, теплофізичних характеристик та раціонального використання епоксидного олігомеру.

У даному розділі розглянуто характер взаємодії компонентів полімерної системи з використанням сучасних методів дослідження, що дозволяє визначити

оптимальний вміст добавок у реактопластичному зв'язувачі для формування матеріалів функціонального призначення та подальшого впровадження їх у промисловість.

5.1 Вплив синтезованих порошкових титаноматричних наповнювачів на фізико-механічні властивості епоксикомпозитів

В попередніх розділах дисертаційної роботи було детально розглянуто вплив компонентного складу шихти на властивості титаноматричних композитів. Зокрема, було встановлено, що матеріали мають достатню крихкість завдяки наявності великої кількості інтерметалічних фаз у їх структурі. Це забезпечує легке подрібнення матеріалів до дисперсного стану, що є важливою властивістю для подальшого використання як наповнювачів в ЕПК. Крихкість титаноматричних композитів сприяє їх ефективному подрібненню до дисперсного стану, що є необхідною умовою для використання цих матеріалів як наповнювачів в епоксидних композитах.

В якості наповнювача використано дисперсні титаноматричні композиційні порошки, отримані методом термічного синтезу із сумішей (технологічна схема отримання композиційного порошку описана в розділі 2.5 дисертаційної роботи):

- 1) $65\text{TiH}_2 - 30\text{FeSiMn} - 5\text{B}_4\text{C}$;
- 2) $65\text{TiH}_2 - 30\text{FeSi} - 5\text{C}$;
- 3) $65\text{TiH}_2 - 30\text{FeSi} - 5\text{B}_4\text{C}$.

Одним із важливих шляхів поліпшення взаємодії між фазами під час створення композитних матеріалів і, відповідно, підвищення їх фізико-механічних та експлуатаційних властивостей є попередня обробка складових матеріалів з використанням зовнішніх енергетичних полів. Перспективним є використання ультразвукової обробки (УЗО) для епоксидних композицій перед додаванням твердника, що сприяє активації процесів структуроутворення при

формуванні композитних матеріалів [120, 129]. Авторами роботи [193] показано, що УЗО сприяє покращенню фізико-механічних властивостей за рахунок зміни структури епоксидного в'язучого, механічних процесів на межі полімер–наповнювач та інтенсивності диспергування компонентів.

Першим етапом експериментальних випробувань проведено дослідження впливу наповнювачів на фізико-механічні властивості оброблених УФО КМ. За оптимального режиму обробки УФ-опроміненням (довжина хвилі випромінювання 365 нм, $\tau_0 = 5$ хв) визначено показники руйнівних напружень при згинанні та ударної в'язкості КМ дисперснонаповнених КМ за вмісту $q = 0...40$ % (мас.). Руйнівні напруження при згинанні модифікованої матриці становлять $\sigma_{зг} = 48,00$ МПа. При введенні у зв'язувач часток лігатури $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ (рис. 5.1, а) за вмісту $q = 5$ % (мас.) відбувається підвищення рівня показників руйнівних напружень композиту. Значення $\sigma_{зг}$ збільшуються до 74,7 МПа. Максимальне значення руйнівних напружень $\sigma_{зг} = 86,9$ МПа досягається при введенні у зв'язувач часток лігатури за вмісту $q = 10$ % (мас.), тобто - забезпечується збільшення руйнівних напружень у 1,8 разів порівняно з вихідною матрицею. Підвищення міцності і стійкості до руйнування можна пояснити змінами швидкості протікання фізико-хімічних процесів у об'ємі КМ, внаслідок чого навколо часток формується матеріал з підвищеним ступенем зшивання. Подальше ж підвищення вмісту часток лігатури $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ у КМ до 20 – 40 % (мас.) призводить до погіршення когезійних властивостей КМ ($\sigma_{зг} = 82,41; 68,09$ МПа).

Введення дрібнодисперсної лігатури $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ (рис. 5.1, б) за вмісту $q = 5...10$ % (мас.). сприяє різкому зростанню когезійних властивостей КМ, при цьому руйнівні напруження при згинанні збільшуються з $\sigma_{зг} = 48,00$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_{зг} = 57,10...77,71$ МПа, що забезпечує збільшення руйнівних напружень у ~1,6 разів порівняно з вихідною матрицею. В той же час, подальше збільшення вмісту дисперсного наповнювача в складі композиту до $q = 20 - 40$ % (мас.) призводить до зменшення величини руйнівних напружень,

рівень яких, однак, все ще перевищує рівень міцності вихідної матричної фази (рис. 5.1, б).

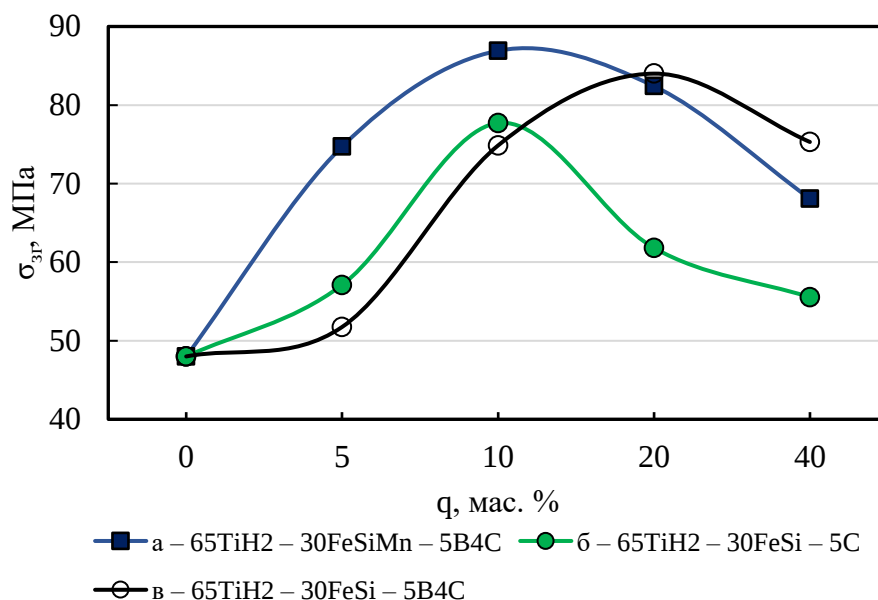


Рисунок 5.1 - Залежність міцності на вигин (σ_{3r}) КМ від вмісту наповнювачів, % (мас.): а – $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$; б – $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$; в – $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$

Аналіз зміни властивостей КМ із частинками лігатури $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ (рис. 5.1, в) показав, що введення до епоксидної матриці 5 % (мас.) дисперсного наповнювача забезпечує формування КМ з показниками руйнівних напружень, які несуттєво відрізняються від аналогічних значень для вихідної епоксидної матриці. При подальшому збільшенні вмісту модифікатора ($q = 10$ % (мас.)) відбувається різкий приріст величини руйнівних напружень, значення якого становить $\sigma_{3r} = 74,85$ МПа. Максимальне значення міцності на вигин ($\sigma_{3r} = 84,0$ МПа) досягається за умови введення 20 % (мас.) дисперсного наповнювача, що сприяє збільшенню руйнівних напружень у $\sim 1,7$ разів порівняно з вихідною матрицею. Надалі збільшення вмісту наповнювача призводить до погіршення величини руйнівних напружень у діапазоні досліджуваних концентрацій

добавки. Тим не менше, рівень цих напружень все ще залишається вищим, ніж міцність (σ_{32}) вихідної матричної фази (рис. 5.1, в).

Аналізуючи отримані результати можна констатувати, що збільшення вмісту наповнювача більше 20 % (мас.) призводить до зменшення показників руйнівних напружень КМ незалежно від складу лігатури. Тобто, при збільшенні вмісту наповнювачів у об'ємі КМ утворюються концентратори напружень, які погіршують стійкість матеріалу в умовах впливу динамічних навантажень. Слід зауважити, що КМ з частками $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ має найвищі показники руйнівних напружень $\sigma_{3T} = 86,9$ МПа, порівняно з усіма досліджуваними матеріалами.

Не менш важливим показником з практичної точки зору під час експлуатації устаткування при динамічних навантаженнях є показник ударної в'язкості. Виходячи з цього, у роботі проведено дослідження ударної в'язкості розроблених матеріалів залежно від вмісту модифікаторів (рис. 5.2). Встановлено, що введення часток лігатури $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ (рис. 5.2, а) у діапазоні концентрацій $q = 5...10$ % (мас.) дозволяє підвищити показники ударної в'язкості КМ порівняно з вихідною епоксидною матрицею. Із введенням в склад композиту 5 % (мас.) дисперсного наповнювача його ударна в'язкість суттєво збільшується від $7,4$ кДж/м² (для вихідної епоксидної матриці) до $16,0$ кДж/м². Максимальне значення ударної в'язкості має КМ за вмісту $q = 10$ % (мас.) і становить $17,0$ кДж/м², що перевищує аналогічну характеристику для вихідної епоксидної матриці у 2,3 разів. Подальше збільшення вмісту наповнювача в епоксидному олігомері призводить до монотонного зниження показників ударної в'язкості.

Залежність ударної в'язкості від вмісту $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ (рис. 5.2, б) суттєво відрізняється від попереднього наповнювача (рис. 5.2, крива 1) . Встановлено, що максимальним значенням ударної в'язкості ($W = 12,5$ кДж/м²) відзначається КМ при вмісті часток $q = 10$ % (мас.), що у 1,4 рази нижче за аналогічну характеристику для КМ з частками $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$. Надалі збільшення вмісту

модифікатора від $q = 20 \%$ (мас.) до $q = 40 \%$ (мас.) призводить до зменшення показників ударної в'язкості розроблених КМ. Наявність великої кількості пор та висока крихкість наповнювача ускладнюють його змочування полімером. Пористість матеріалу сприяє активному адсорбуванню полімерного зв'язувача на поверхні частинок наповнювача, що може призвести до нерівномірного розподілу полімерної матриці та утворення дефектів у структурі композиту під час отвердження.

Найкращі показники ударної в'язкості отримали при введенні часток $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ (рис. 5.2, в). Введення наповнювача у кількості $q = 5...40 \%$ (мас.) значно підвищує рівень ударної в'язкості КМ до $W = 15,5...18,47 \text{ кДж/м}^2$, причому максимум ($W = 18,47 \text{ кДж/м}^2$) спостерігали для матеріалу із вмістом наповнювача $q = 5 \%$ (мас.). При введенні від $10...40 \%$ (мас.) дисперсного наповнювача значення ударної в'язкості монотонно знижуються, найнижче значення ($W = 13,37 \text{ кДж/м}^2$) становить для матеріалу із вмістом наповнювача $q = 40 \%$ (мас.), але все ж перевищує аналогічну характеристику для попереднього КМ (рис. 5.2, б).

Слід звернути увагу, що максимальні значення ударної в'язкості досягаються при введенні наповнювача КМ $q = 10 \%$ (мас.) для матеріалів з частками $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$, що корелює з результатами руйнівних напружень при згинанні. Хоча для композиту із наповнювачем $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ максимумами при згинанні та ударній в'язкості дещо різняться, але при концентрації $q = 10 \%$ (мас.) обидва показники знаходяться на достатньо високому рівні. Тому, виходячи з цього, оптимальним діапазоном концентрацій всіх модифікаторів для формування матриць з максимальними показниками ударної в'язкості та значеннями руйнівних напружень при згинанні становить $q = 10 \%$ (мас.).

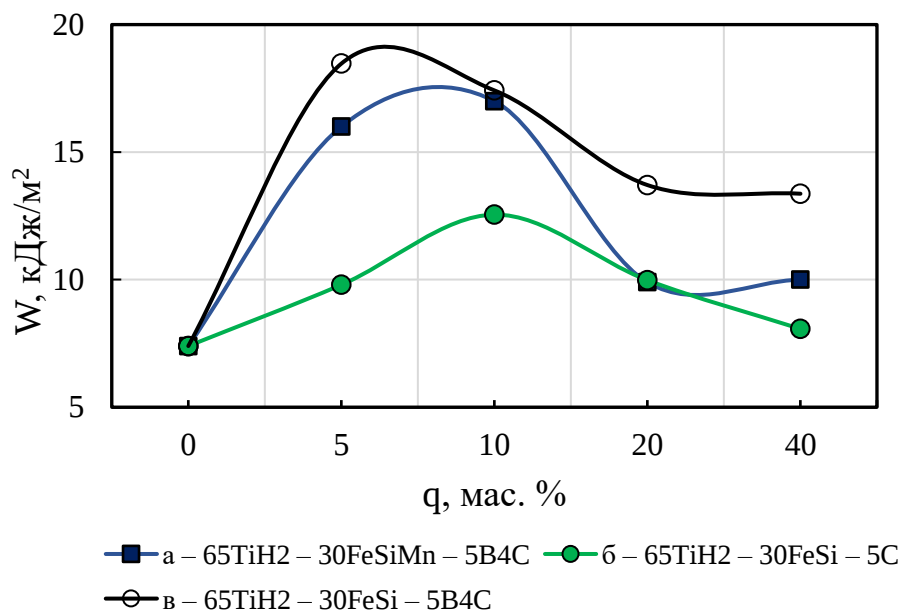


Рисунок 5.2 - Залежність ударної в'язкості (W) КМ від вмісту наповнювачів, % (мас.)

Отримані закономірності щодо екстремального характеру впливу вмісту дисперсного наповнювача на основні характеристики міцності полімерних композитів досить близько корелюють з аналогічними даними, наведеними в ряді відомих публікацій інших авторів [194-196].

В той же час, для пояснення відзначеного ефекту автори даних публікацій пропонують різні фізико-механічні моделі, що дозволяють оцінити залежність міцності композиційного матеріалу від вмісту дисперсного наповнювача. Так, модель, запропонована авторами роботи [195], головним чином враховує наступні два ключові фактори: зменшення поперечного перерізу матриці, що несе навантаження, через заповнення частинками порошку, та рівень адгезії на контактні частинка/матриця.

Принципово інший підхід до теоретичної оцінки міцності композиційного матеріалу запропонований в [196], який передбачає збільшення міцності внаслідок високого рівня адгезії між наповнювачем і матрицею, та зниження

міцності через агломерацію, що перевищує критичну об'ємну частку матеріалу наповнювача.

Звертає на себе увагу той факт, що обидві розглянуті моделі відзначають ефект зниження міцності полімерного композиту при перевищенні вмісту дисперсної складової понад 20 % (мас.), що корелює з отриманими нами даними, наведеними на рис. 5.1 та 5.2.

5.2 Вплив синтезованих порошкових титаноматричних наповнювачів на адгезійні властивості та залишкові напруження епоксикомпозитів

Одним важливим аспектом отримання КМ з високими експлуатаційними характеристиками є забезпечення значного адгезійного контакту між інгредієнтами гетерогенної системи на межі розподілу фаз. При цьому важливе значення має аналіз залишкових напружень після формування матеріалу та їх релаксація у процесі експлуатації композитів [120].

Враховуючи той факт, що ЕПК використовуються головним чином в якості зносо- та корозійностійких покриттів на робочі поверхні технологічного обладнання, вкрай актуальним є оцінка дослідження адгезійної міцності покриттів з отриманих композитів.

Результати дослідження адгезійної міцності покриттів з отриманих композитів дозволили виявити наступні закономірності. Експериментально встановлено (рис. 5.3), що адгезійна міцність модифікованої ультразвуком епоксидної матриці становить $\sigma_a = 24,4$ МПа.

Введення у епоксидний олігомер часток дрібнодисперсного наповнювача $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ за вмісту $q = 5$ % (мас.) призводить до незначного зниження показників адгезійної міцності при відриві відносно матриці і становить $\sigma_a = 22,05$ МПа та $23,09$ МПа (рис. 5.3, а, в) відповідно. При збільшенні вмісту наповнювачів до $q = 10...20$ % (мас.) показники адгезійної міцності матеріалів підвищуються. Зокрема проаналізовано, що максимальний

показник має матеріал із дисперсним наповнювачем $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ у кількості $q = 20 \%$ (мас.) (рис. 5.3, в). Такий композит відзначається адгезійною міцністю, яка становить $\sigma_a = 33,4$ МПа, що є наслідком досягнення оптимального ступеня зшивання полімерної сітки та формуванням системи з мінімальними залишковими напруженнями. Збільшення наповнювачів понад 20% (мас.) призводить до різкого зниження адгезійної міцності, де величина σ_a знаходиться в інтервалі $19\text{--}20$ МПа, це пов'язано з тим, що додавання частинок наповнювача поза межами критичного вмісту призводить до збільшення в'язкості системи і водночас зменшує ступінь його змочування. Ці явища сприяють утворенню концентраторів напружень в адгезійному шарі, що сприяє виникненню дефектів і, в результаті, знижує адгезійну міцність КМ.

У випадку наповнення КМ дисперсними частками $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ (рис. 5.3, б) динаміка адгезійної міцності значно відрізняється. Властивості матеріалу поліпшуються при незначному вмісті наповнювача $q = 5 \%$ (мас.), при цьому адгезійна міцність становить $\sigma_a = 30,74$ МПа і може бути пов'язана з утворенням у матеріалі структурної сітки з оптимальною кількістю вузлів зшивання. Збільшення вмісту даного наповнювача понад $q = 10 \%$ (мас.) призводить до зменшення адгезійної міцності при відриві.

Необхідно зауважити, що при збільшенні вмісту наповнювача в полімерній матриці до деяких його оптимальних значень переважає структурний вплив наповнювача, що полягає в зміні властивостей полімерної матриці при взаємодії з поверхнею дисперсних частинок. Коли ж вміст наповнювача стає більшим за оптимальні значення, вплив структурного фактору, вочевидь, вичерпується, натомість починає переважати механічний вплив, що супроводжується відшаруванням матриці від частинок наповнювача при силовому навантаженні композита [197].

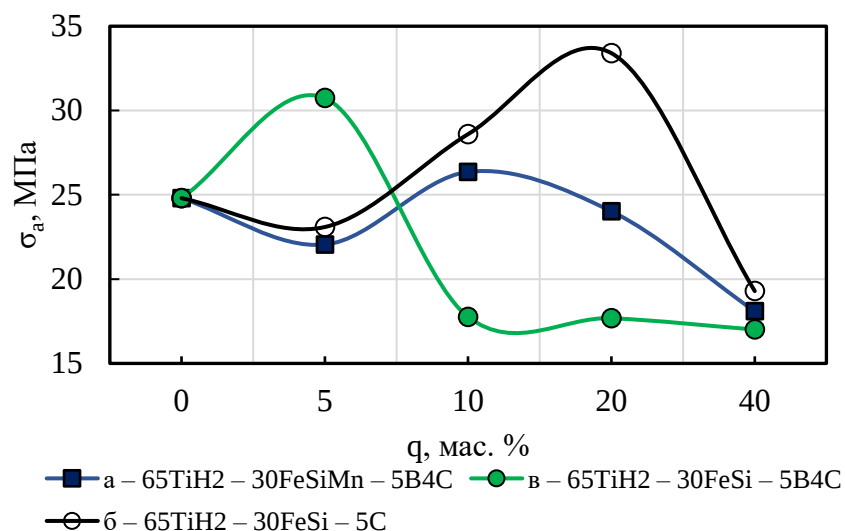


Рисунок 5.3 – Залежність адгезійної міцності КМ при відриві від вмісту наповнювачів, % (мас.): а – $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$; б – $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$; в – $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$

Слід також зауважити, що важливе значення має не лише адгезійні властивості матеріалу, але й показники залишкових напружень у КМ, які є одним із визначальних факторів їх довговічності. Незначна міцність адгезійних з'єднань та водночас підвищені залишкові напруження можуть призвести до відшарування покриттів, що призводить до передчасного виходу з ладу елементів технологічного устаткування.

Відомо, що залишкові напруження виникають внаслідок міжфазової взаємодії при утворенні фізичних і хімічних зв'язків між компонентами системи, а також внаслідок зменшення об'єму композитів під час усадки.

Встановлено, що результати дослідження залишкових напружень підтверджують динаміку адгезійної міцності при відриві. Для всіх КМ при введенні часток наповнювачів $q = 5$ % (мас.) залишкові напруження суттєво зменшуються від $\sigma_z = 1,4$ МПа (для епоксидної матриці) до $\sigma_z = 0,29 \dots 0,59$ МПа (рис. 5.4, а, б, в). При подальшому введенні наповнювача (від $q = 10$ до $q = 40$ % (мас.)) криві залишкових напружень монотонно коливаються в діапазоні $\sigma_z = 0,33 \dots 0,69$ МПа (рис. 5.4, а, в). Тобто, можна сказати, що наведені дані добре узгоджуються з результатами експериментальних досліджень адгезійної

міцності при відриві, що говорить про інтенсифікацію процесів зшивання матеріалів. Це свідчить про виникнення значної кількості як фізичних, так і хімічних зв'язків на межі поділу фаз «полімер – наповнювач», «полімер – металева основа», що, у свою чергу, підвищує ступінь зшивання композитів та приводить не лише до підвищення показників міцності адгезійних з'єднань, але й залишкових напружень.

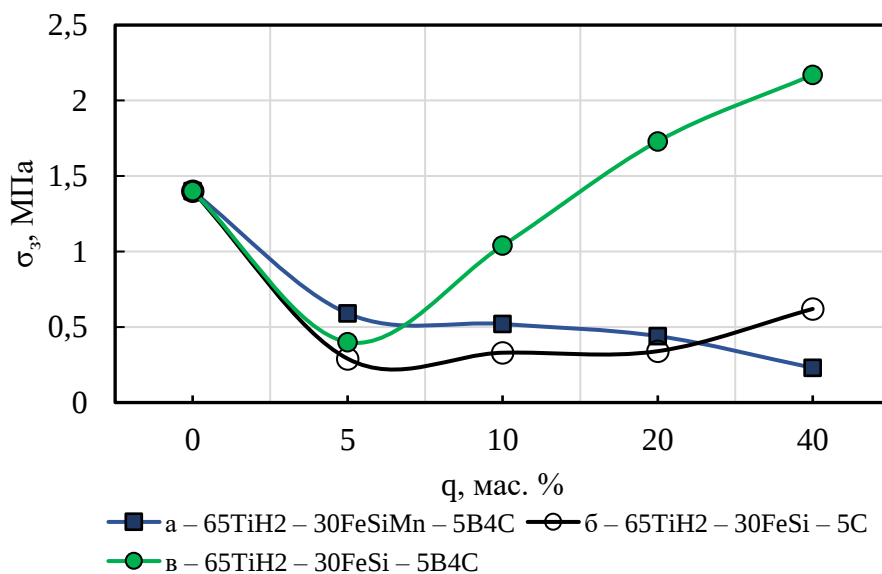


Рисунок 5.4 – Залежність а залишкових напружень у композиті від вмісту дисперсного наповнювача, % (мас.): а – $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$; б – $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$; в – $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$

Експериментально встановлено, що динаміка залишкових напружень КМ від вмісту $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ корелює з аналогічною залежністю адгезійної міцності при відриві зразків. Зокрема, введення дисперсного наповнювача за вмісту $q = 5$ % (мас.) приводить до зменшення залишкових напружень відносно модифікованої матриці і становить $\sigma_3 = 0,4$ МПа (рис. 5.4, б). Проте, введення $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ за вмісту від $q = 10$ % (мас.) призводить до збільшення залишкових напружень. Максимум на кривій залежності залишкових напружень від вмісту часток встановлено при $q = 40$ % (мас.). ($\sigma_3 = 2,17$ МПа). Подальше збільшення вмісту дисперсного наповнювача може привести до зменшення показників залишкових

напружень, а отже, і до зменшення ступеня зшивання КМ за рахунок дефектної структури матеріалу.

Зважаючи на проведені експериментальні дослідження адгезійної міцності при відриві та залишкових напружень, можна констатувати, що оптимальний вміст наповнювачів для формування адгезійного шару покриття для наповнювачів $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ становить $q = 10 \%$ (мас.) або $q = 5 \%$ (мас.) для наповнювача $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$.

5.3 Аналіз залежності структури та властивостей ЕПК від природи й кількості наповнювачів

В природі впливу наповнювача на властивості полімерного композита можна виділити механічний і структурний аспекти [120, 197]. Механічний вплив визначається перерозподілом напружень при деформаціях між матрицею і наповнювачем. Структурний вплив полягає в зміні властивостей полімерної матриці при взаємодії з поверхнею частинок наповнювача. При цьому обидва фактори передбачають наявність в структурі композита міжфазного шару на границі частинок наповнювача з полімерної матрицею. Товщина та властивості міжфазного шару залежать від взаємодії матриці і частинки, яка, в свою чергу, визначається поруватістю поверхні частинки, її змочуваністю полімером, адгезією та іншими факторами.

При збільшенні вмісту наповнювача в полімерній матриці до деяких його оптимальних значень переважає структурний вплив наповнювача, що полягає в зміні властивостей полімерної матриці при взаємодії з поверхнею дисперсних частинок. Коли ж вміст наповнювача стає більшим за оптимальні значення, вплив структурного фактору, вочевидь, вичерпується, натомість починає переважати механічний вплив, що супроводжується відшаруванням матриці від частинок наповнювача при силовому навантаженні композита.

Існує деякий класифікаційний розподіл даних матеріалів на групи залежно від ступеню наповнення епоксикомпозиту: мало-, середньо- та високонаповнені. У перерахунку на масові частки (відносно 100 мас. ч. епоксидного в'язучого), вміст наповнювача становить від 0,5 до 12 для малонаповнених систем, від 12 до 100 середньонаповнені та більше 100 мас. ч. – високонаповнені епоксиолімери [198].

Епоксидні композити з малим вмістом наповнювача характеризуються важливістю реологічних властивостей (седиментація, тиксотропія, життєздатність) та чутливістю до матеріалу частинок. Їх оптимальне застосування – покриття. Ступінь зшивання структурної сітки зв'язуючого найвищим, при накладанні оптимальних умов змінюється в межах 92,2 - 92,8 %. Можливе покращення характеристик за допомогою комплексу наповнювачів та додаткового прикладання енергетичних полів.

Для епоксидних композитів з середнім вмістом наповнювача важливими факторами є реологія зв'язуючого, фізико-механічні властивості та стехіометрія наповнювача. Значний вплив також має технологія отримання, зокрема ступінчастий режим термічної обробки та механічне вимішування.

Епоксидні композити з високим вмістом наповнювача потребують ретельного підбору наповнювача з урахуванням його природи та властивостей (розвиненість поверхні частинок, фізико-хімічна активність). Це важливо для забезпечення стабільності характеристик композиту.

Занадто високий вміст наповнювачів, незалежно від їх типу, негативно впливає на фізико-механічні властивості епоксиолімерів. Це пов'язано з кінетичними та термодинамічними факторами, що діють під час формування композиту, а саме з термодинамічною та кінетичною сумісністю інгредієнтів системи.

В якості наповнювачів автори використовували, як правило, лише однофазні монопорошки, але, необхідно зауважити, що використання в якості наповнювача композиційного порошку, що включає як відносно пластичну

металеву матричну фазу, так і тверді високомодульні сполуки може призвести до підвищення експлуатаційних характеристик готового виробу і покращити фізико-механічні характеристики матеріалу. Таким чином, цікавим є аналіз фізико-механічних властивостей одно-, двокомпонентного наповнення епоксидних композитів, порівняно з багатоконпонентним титаноматричним наповненням. В таблиці 5.1 представлено порівняння впливу природи та ступеню наповнення на фізико-механічні властивості наших ЕПК та тих, що отримані в інших відомих роботах.

Для порівняння вибрані ЕПК, сформовані на основі дисперсних наповнювачів – прокатної залізної окалини (ПЗО) [199], оксиду цирконію, оксиду алюмінію [129], карбіду кремнію, карбіду бору [200].

З таблиці 5.1 видно, що найкращі фізико-механічні характеристики, порівняно з літературними даними деяких порошкових наповнювачів, мають епоксикомпозитні матеріали наповнені багатоконпонентними титаноматричними композитами. Зокрема, додавання наших наповнювачів при мінімальних його значеннях до епоксидної матриці підвищує значення міцності на згин та ударної в'язкості системи, що є позитивним фактором при розробці захисного покриття, здатного витримувати динамічні навантаження. Однак збільшення їхнього вмісту призводить до пропорційного зниження цієї характеристики, що свідчить про підвищення дефектності структури. Також додавання наших наповнювачів позитивно впливає на залишкові напруження ЕПК, як видно з таблиці 5.1 ЕКМ модифіковані багатоконпонентними титаноматричними матеріалами мають найнижчі значення залишкових напружень, порівняно з літературними даними деяких порошкових наповнювачів.

Таблиця 5.1 - Вплив природи наповнювачів та ступеня наповнення системи на фізико-механічні характеристики ЕПК

Наповнювач	Ступінь наповнення, % (мас.).	$(\sigma_{зг})$, МПа	W , кДж/м ²	(σ_a) , МПа	(σ_3) , МПа	Джерело
Без наповнювача	—	48,0	7,4	24,8	1,4	—
65 TiH ₂ – 30 ФСМ – 5 В ₄ С	5	74,71	16	22,05	0,59	наш наповнювач
	10	86,91	17	26,36	0,52	
	20	82,41	9,9	24,02	0,44	
	40	68,09	10	18,09	0,23	
65 TiH ₂ – 30 FeSi – 5 С	5	57,10	9,8	23,09	0,29	наш наповнювач
	10	77,71	12,55	28,6	0,33	
	20	61,81	9,98	33,4	0,34	
	40	55,54	8,07	19,29	0,62	
65 TiH ₂ – 30 FeSi – 5 В ₄ С	5	51,75	18,47	30,74	0,4	наш наповнювач
	10	74,85	17,42	17,76	1,04	
	20	84,00	13,71	17,68	1,73	
	40	75,30	13,37	17,01	2,17	
SiC	5	—	—	—	—	[200]
	10	—	—	28	3,9	
	20	—	—	31,5	4,8	
	40	—	—	33,5	5,1	
В ₄ С	5	—	—	—	—	[200]
	10	—	—	31	3,1	
	20	—	—	34	3,9	
	40	—	—	37	5,5	
ПЗО	5	—	—	—	—	[199]
	10	58,0	7,3	28,5	1,4	
	20	70,0	7,5	30,0	1,45	
	40	60,0	8,2	31,5	1,5	

Продовження таблиці 5.1

ZrO ₂	10	60,0	—	29,2	0,98	[129]
	20	62,0	—	31,3	1,05	
	40	63,0	—	30,0	1,18	
Al ₂ O ₃	5	—	—	—	—	[129]
	10	83,6	—	31,0	0,98	
	20	78,2	—	43,0	1,1	
	40	76,1	—	51,0	1,18	

5.4 Дослідження структури епоксикомпозитних матеріалів наповнених дисперсними порошковими титаноматричними сплавами

Для створення нових полімерних композитних матеріалів із високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями до їх складу вводяться високодисперсні наповнювачі. Використання порошків титанових сплавів, таких як TiH₂-FeSiMn-B₄C; TiH₂-FeSi-C; TiH₂-FeSi-B₄C в якості високодисперсних наповнювачів у епоксиполімерах обумовлюється їх малими розмірами, хімічною та дифузійною активністю, а також високою температурою плавлення частинок.

Утворення неоднорідної структури через адсорбційну взаємодію між полімерною матрицею, наповнювачем є одним із основних недоліків таких матеріалів. Різні швидкості фізико-хімічних процесів при формуванні матеріалів призводять до виникнення залишкових напружень, які негативно впливають на адгезійну та когезійну міцність системи. Регулювання структуроутворення на межі поділу фаз за допомогою зовнішніх енергетичних полів може стати перспективним методом для покращення властивостей цих матеріалів.

Вплив на структуроутворення в зонах міжфазної взаємодії під час формування епоксидних матеріалів дає можливість суттєво покращити їх експлуатаційні властивості. З цією метою важливо ретельно розробляти склад компонентів та удосконалювати технологію їх суміщення в композиті, щоб забезпечити можливість впровадження даних матеріалів у промислове виробництво.

Фізико-хімічні процеси, що відбуваються при взаємодії адгезиву з субстратом, такі як хімічна взаємодія, адсорбція молекул на межі поділу фаз та дифузія компонентів одного з матеріалів в інший, можуть бути ініційовані та керовані за допомогою УЗО.

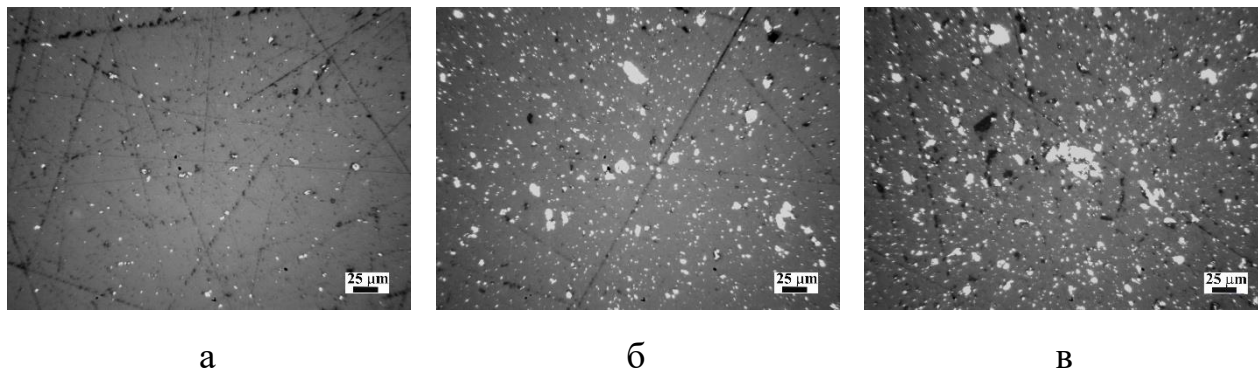
Аналіз літературних даних [129, 200, 202] та багаторічні дослідження з розробки нових епоксидних композитів показали, що виготовлення шліфів із зразків таких матеріалів є складним завданням через їхні властивості.

Мікроструктуру отриманих композитів із різним вмістом дисперсних складових досліджували методом оптичної мікроскопії. При структуроутворенні композитів відбувається перерозподіл міжмолекулярних зв'язків у композиційній системі «олігомер – наповнювач – твердник» та утворення фізичних зв'язків у структурній сітці внаслідок взаємодії сегментів олігомеру з активними центрами на поверхні часток дисперсного наповнювача [129].

Враховуючи, що епоксиполімерні матеріали є яскраво вираженими анізотропними системами зі значним перепадом у фізико-механічних характеристиках між полімерною матрицею та наповнювачами. Під час шліфування та полірування зразків епоксидних композитів на їх поверхні утворюється механічно пошкоджений шар та конгломерати деформованих фрагментів (рис. 5.5). Це відбувається через мікроруйнування, які виникають внаслідок анізотропії та різниці фізико-механічних характеристик між полімерною матрицею та наповнювачами.

За результатами мікроструктурного аналізу встановлено, що структура отриманих композитів змінюється відповідно до зміни концентрації дисперсної складової і характеризується рівномірним розподіленням частинок синтезованого порошку у матриці. Блискучі частинки на рисунку 5.5 — це синтезований багатокомпонентний титанометричний порошок, який рівномірно розподілений у композиті. Розмір цих частинок становить від 2 до 5 мікрон. Площа їх розташування на поверхні зразка зростає зі збільшенням концентрації дисперсних складових. Однак, важливо відзначити, що при збільшенні

концентрації дисперсних складових понад 10 % (мас.), починають утворюватися агломерати.



а – 5 % (мас.); б - 20 % (мас.); в - 40 % (мас.)

Рисунок 5.5 – Типова мікроструктура епоксиполімерного композиту з різним вмістом наповнювача системи $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$

Для зразків наповнених більше ніж 20 % (мас.) спостерігається зниження міцності на вигин, що обумовлено агломерацією та пористістю наповненого порошку (рис. 5.5 б, в). Агломерація частинок наповнювача відбувається через високу питому поверхню, яка підвищує поверхневу енергію порошку. Це призводить до швидкого злипання частинок наповнювача, утворюючи агломерати, які допомагають збалансувати ненасичені поверхневі сили, зменшуючи тим самим поверхневу енергію [203]. В свою чергу, агломерація призводить до утворення великих пор між агломератами, що призводить до помітного зниження механічних властивостей композитів. Пори утворюють порожнини в структурі композиту, сприяючи поширенню тріщин, що призводить до руйнування композиту навіть при незначному навантаженні.

Хоча ультразвукова обробка [129] і сприяє покращенню якості покриття для систем з високим вмістом наповнювачі при якій відбувається дегазація композиції. Проте, УЗО також призводить до утворення агломератів різного розміру (5-15 мкм) та форми (рис. 5.5), викликаючи в композиті значні залишкові напруження і формування термодинамічно невірвноваженої системи.

5.5 Вплив вмісту наповнювача на триботехнічні характеристики епоксидних композитів

Сучасна промисловість ставить перед собою завдання розробки та впровадження деталей з конструкційних матеріалів [204], які володіють такими характеристиками, як:

- здатність витримувати значні навантаження та інтенсивне використання протягом тривалого часу;
- здатність витримувати багаторазові зміни напрямку та величини навантаження без пошкодження;
- мінімізація руйнування робочих поверхонь під час експлуатації.

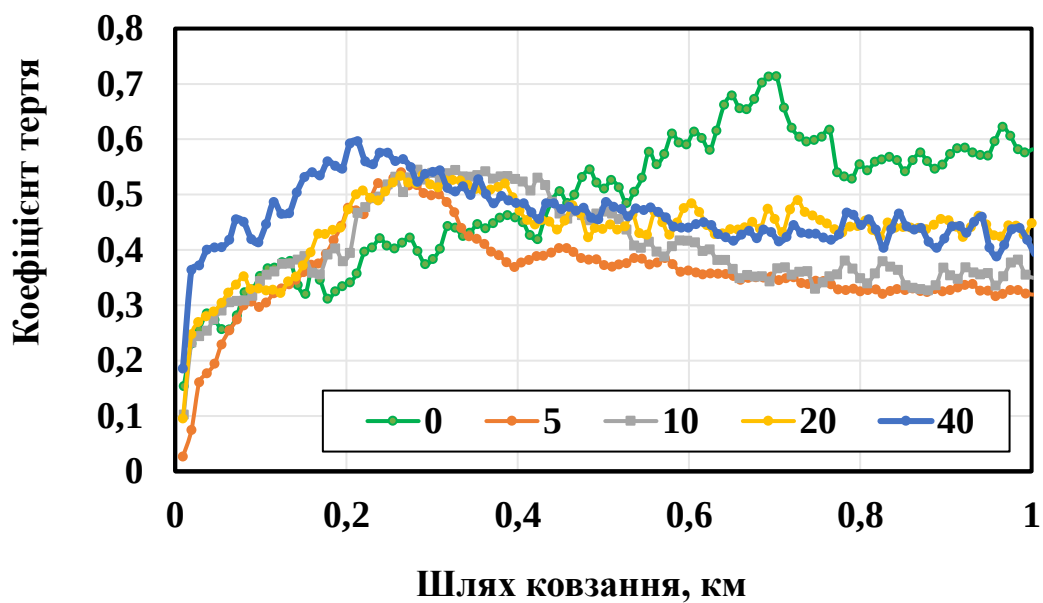
З-поміж численних конструкційних матеріалів, що використовуються в сучасній промисловості, особливе місце посідають композити на основі епоксидних полімерів. Їхні унікальні властивості роблять їх незамінними в багатьох галузях, де потрібна висока міцність, стійкість до зношування та корозії, а також легкість конструкції. Мала вага, висока міцність, стійкість до тертя та зносу дозволяє використовувати епоксидні композити в багатьох промисловостях, таких як: застосування в будівництві, машинобудуванні та аерокосмічній галузі завдяки своїм видатним механічним, адгезійним та ізоляційним властивостям [205, 206].

Проте, низька тріщиностійкість та слабкі антизношувальні характеристики епоксидної смоли обмежують її використання в умовах жорсткого тертя та зношування [207, 208]. Цю проблему можна вирішити шляхом додавання дисперсних частинок, які покращують розподіл та взаємодію функціональних наповнювачів, тим самим підвищуючи механічні та трибологічні властивості композитів.

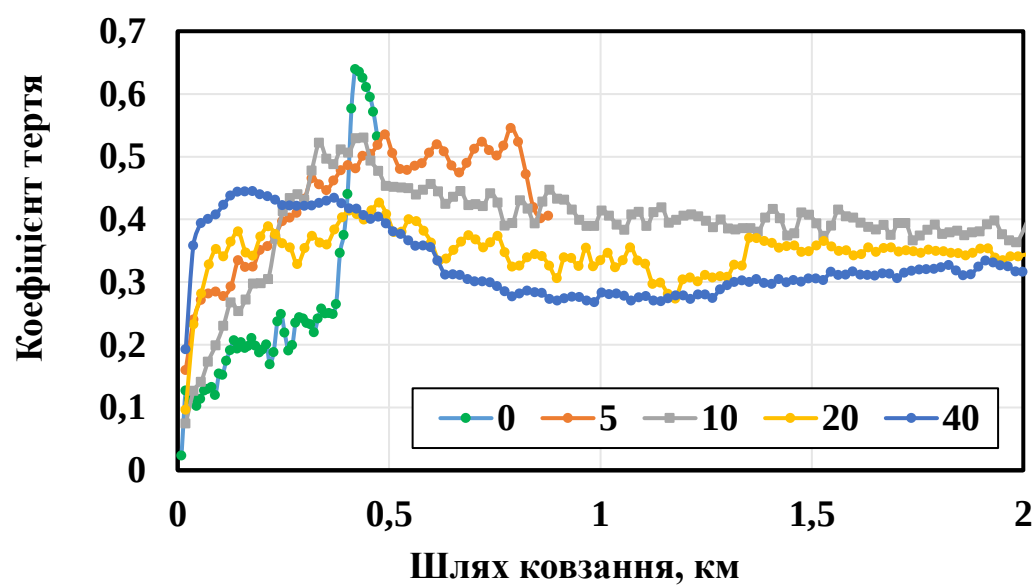
5.5.1 Вплив синтезованого порошкового наповнювача на основі системи $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ на триботехнічні характеристики ЕПК

При триботехнічних випробуваннях матеріалів різних компонентних складів нарівні з інтенсивністю зношування визначали значення коефіцієнта тертя (рис. 5.6, 5.7) та температуру в зоні трибоконтакту (рис. 5.8). Як можна бачити з рисунку 5.6, для всіх складів композитів на початковій стадії процесу ковзання величина коефіцієнта тертя має найменше значення з тенденцією подальшого помітного збільшення зі збільшенням відстані ковзання. Це пояснюється взаємним припрацюванням та збільшенням площі контактних поверхонь до виходу на стадію сталого режиму ковзання. При швидкості ковзання 0,5 м/с найвищий коефіцієнт тертя μ на рівні 0,55-0,6 відзначається для епоксіполімеру без наповнювача, тоді як введення в склад полімеру композитного порошкового наповнювача призводить до помітного зменшення значень коефіцієнта тертя. Найменшими значеннями μ (~0,32-0,35) характеризуються композити з 5 та 10 % (мас.) наповнювача, тоді як при збільшенні вмісту останнього до 20 та 40 % (мас.) значення коефіцієнта тертя дещо підвищуються до рівня ~0,43-0,45 (рис. 5.6, а та рис. 5.7).

Із збільшенням швидкості ковзання до 1 м/с характер даних закономірностей принципово змінюється. На початковій стадії процесу ковзання найменший коефіцієнт тертя має епоксидний полімер без наповнювача, тоді як введення в склад полімеру наповнювача та збільшення його концентрації супроводжується збільшенням значень μ (рис. 5.6, б). Однак, після виходу на стадію сталого тертя (при відстані ковзання близько 0,35 км) коефіцієнт тертя для незміцненого наповнювачем полімеру різко збільшується до значень ~0,65 з переходом до катастрофічного зношування. Аналогічний ефект проявляється і для полімеру з мінімальним (5 % (мас.)) вмістом наповнювача, але стадія катастрофічного зношування для нього проявляється при більших значеннях відстані ковзання (~0,8 км) та менших значеннях μ (~0,55).



а



б

Рисунок 5.6 - Залежність характеру зміни коефіцієнта тертя від шляху ковзання та швидкості ковзання (а – 0,5 м/с, б – 1 м/с) для полімерів з різним вмістом наповнювача

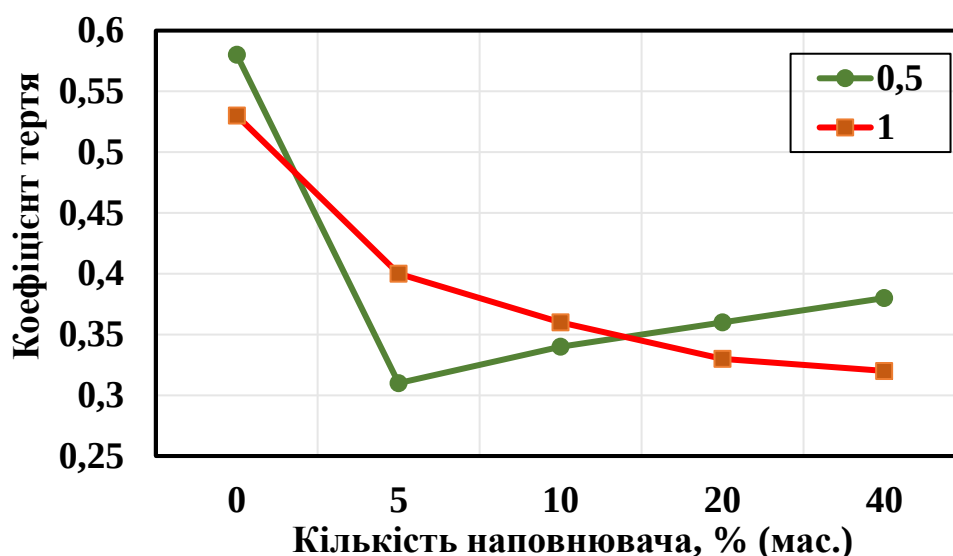


Рисунок 5.7 - Залежність середнього коефіцієнта тертя в режимі сталого ковзання від концентрації наповнювача для швидкостей ковзання 0,5 та 1,0 м/с

В той же час, для композитів з 10, 20 та 40 % (мас.) наповнювача значення коефіцієнта тертя після виходу на стадію сталого ковзання навіть дещо зменшується. При цьому, на відміну від швидкості ковзання 0,5 м/с, меншими значеннями μ характеризуються композити з більшим вмістом наповнювача (рис. 5.6, б та рис. 5.7).

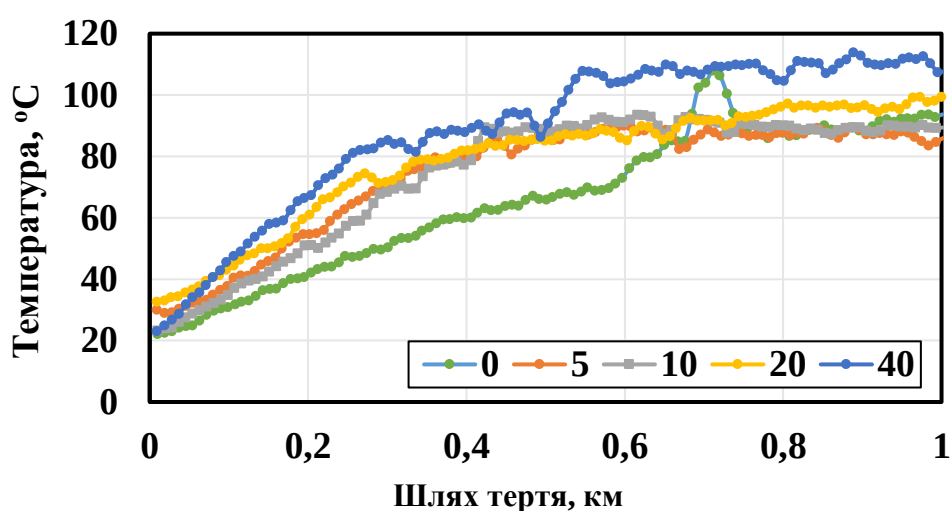
Необхідно відзначити, що наведені дані щодо впливу вмісту дисперсного наповнювача на значення коефіцієнта тертя протирічать висновкам, зокрема, авторів [209], які вважають, що за певного навантаження та швидкості коефіцієнт тертя зростає зі збільшенням вмісту керамічної складової в композиті.

Пояснення відміченого ефекту може бути надано на основі наступних міркувань з урахуванням результатів аналізу залежності зміни температури в зоні триботехнічного контакту для різних складів композитів та різних швидкостей ковзання (рис. 5.8, а, б).

Як відомо, фрикційна взаємодія контактуючих поверхонь є сукупністю механічного й температурного впливів на тверді тіла, що приводить до деформаційних і структурних змін матеріалів в зоні тертя.

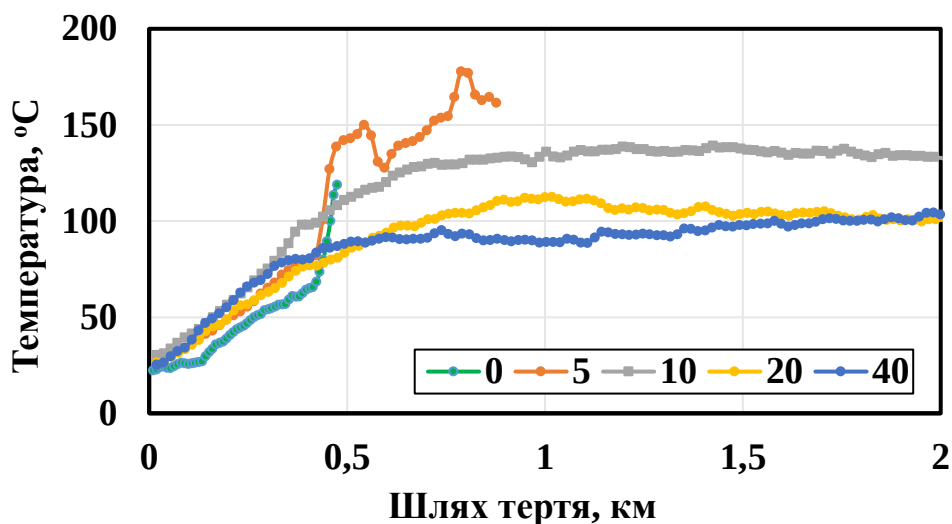
Для пари тертя, одним з елементів якої є кераміко- або металополімерний композит, можна вважати, що узагальнені значення коефіцієнта тертя для таких композитів за певного навантаження та швидкості обумовлюються як характеристиками умовних власних коефіцієнтів тертя полімеру (без наповнювача) та наповнювача, так і умовами та геометрією контактної взаємодії полімеру з контртілом.

При відносно невеликих значеннях швидкості ковзання та тиску (що визначається, зазвичай, параметром $p \cdot V$) фрикційна взаємодія контактуючих поверхонь реалізується головним чином в режимі пружної деформації. При цьому, на початковій стадії тертя (стадії припрацювання) при незначному нагріві зони трибоконтакту (до 60-70 °C) (рис. 5.8, а) меншими значеннями коефіцієнта тертя характеризуються саме полімери без наповнювача та з мінімальним вмістом наповнювача (5 та 10 % (мас.)) (рис. 5.6, а), що відповідає висновкам, наведеним в [209]. При подальшому збільшенні дистанції ковзання композити з наповнювачем нагріваються значно більше у порівнянні із ненаповненим епоксидним полімером. Найбільша температура в зоні трибоконтакту на сталій стадії ковзання (~110 °C) фіксується для полімеру з 40 % (мас.) наповнювача (рис. 5.8, а).



а

Рисунок 5.8 - Залежність характеру зміни температури зони трибоконтакту від шляху ковзання та швидкості ковзання (а – 0,5 м/с, б – 1 м/с) для полімерів з різним вмістом наповнювача



б

Рисунок 5.8, аркуш 2

Високі рівні теплового впливу сприяють переходу матеріалів у контактних мікрооб'ємах з твердого склоподібного стану у більш м'який високоеластичний стан. На поверхні тертя утворюється так зване «третє тіло» у вигляді еластичної плівки полімеру з частинками наповнювача [211, 212], товщина, структура, склад та тривалість існування якої визначають коефіцієнт тертя та зносостійкість системи. Поява тонкої термопластичної плівки в області контактної поверхні призводить до помітного зменшення коефіцієнта тертя (рис. 5.6, а).

Аналогічний механізм проявляється і при збільшенні швидкості ковзання до 1,0 м/с. Однак, враховуючи більші швидкості контактної взаємодії, швидкість підвищення температури для всіх складів композитів також значно підвищується (рис. 5.8, б). у порівнянні зі швидкістю ковзання 0,5 м/с (рис. 5.8, а). Для полімеру без наповнювача та з мінімальним (5 % (мас.)) вмістом наповнювача при досягненні рівня температури в контактній зоні значень 70-80 °C відбувається стрибкоподібне підвищення температури, локальна температура досягає температури деструкції та незворотних структурних змін полімеру, що призводить до його катастрофічного зношування і руйнування. При цьому, прояв ефекту деструкції для композиту з 5 % (мас.) наповнювача відбувається при

більшому значенні шляху ковзання та більшій температурі у порівнянні із полімером без наповнювача (рис. 5.8, б).

Можна припустити, що відзначене явище реалізується на основі механізму, близького до запропонованого в [212, 213], який полягає в наступному. Після інтенсивного нагріву поверхні полімерного зразка при терті та переходу його до високоеластичного стану, внаслідок високого рівня адгезії полімеру до матеріалу контртіла на поверхні досліджуваного зразка вздовж напрямку ковзання формуються мікрохвилі з досліджуваного матеріалу. При збільшенні шляху ковзання розмір мікрохвиль збільшується і супроводжується формуванням мікротріщин перпендикулярних до напрямку ковзання, з подальшим вирином мікрочастинок (локальних об'ємів мікрохвиль), з поверхні зразка. При введенні субмікронних частинок високомодульного матеріалу в епоксидну матрицю формування мікрохвиль на поверхні полімеркомпозитів внаслідок їх більш високої твердості значно сповільнюється, а їхні розміри стають помітно дрібнішими. Тверді мікрочастинки перешкоджають поширенню тріщин в епоксидну матрицю, що призводить до суттєвого зниження рівня утворення дрібних уламків.

Результати оцінки зносостійкості полімерів в залежності від наявності та концентрації наповнювача, наведені в таблиці 5.2 (абсолютні значення інтенсивності зношування) та рисунку 5.9 (значення питомого зношування, розраховані згідно з формулою 2.4 з урахуванням значень густини композитів) показали, що масовий знос при терті полімера без наповнювача більш ніж в 100 разів перевищує рівень зносу наповнених дисперсними частинками композитів (табл. 5.2). Необхідно, однак, зауважити, що характер залежності величини лінійного зношування полімерів від шляху ковзання досить близько корелює із залежністю зміни коефіцієнтів тертя та температури в зоні трібоконтакту та вказує на стрибкоподібний характер їх зміни.

Таблиця 5.2 - Залежність інтенсивності зношування $\Delta m/L$ (mg/km) полімерних композитів та контртіла від концентрації наповнювача та швидкості ковзання

Кількість наповнювача, % (мас.)	Швидкість ковзання, м/с	Масовий знос ЕПК, (мг/км)	Масовий знос контртіла, (мг/км)
0	0,5	172	0,1
5	0,5	1,5	0,075
10	0,5	1,1	0,1
20	0,5	0,6	0,1
40	0,5	1,1	0,12
0	1	344	0,3
5	1	2,1	1,4
10	1	1,85	1,12
20	1	0,95	0,65
40	1	1,33	0,1

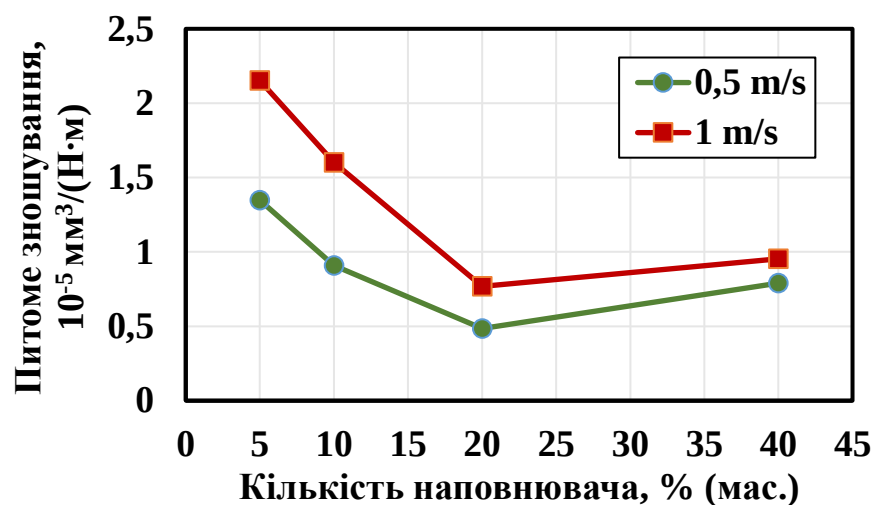


Рисунок 5.9 - Вплив концентрації наповнювача в ЕПК на питомий знос композиту

Вочевидь, високий рівень зносу полімеру обумовлений не тільки підвищеними значеннями коефіцієнта тертя та контактної температури, але і нездатністю епоксикомпозитів без наповнювача своєчасно розсіювати теплову енергію через недостатню теплопровідність системи, що призводить до структурних перетворень та деструкції полімерної матриці.

При введенні в склад полімеру частинок кермету та із збільшенням його концентрації в полімері з 5 до 20 % (мас.) для обох швидкостей ковзання спостерігається суттєве зниження інтенсивності зношування (зменшується питомий знос).

Підвищення рівня зносостійкості полімерів із введенням в їх склад металокерамічного дисперсного наповнювача обумовлюється цілим рядом факторів серед яких можна відзначити як і реалізацію вищенаведеного механізму пов'язаному із формуванням макроструктури поверхневого шару полімеру при терті у вигляді мікрохвиль, так і вищу теплопровідність металокерамічних частинок порівняно з полімерною матрицею, що підвищує теплопровідність композиту і може сприяти зменшенню тепловиділення в зоні ковзання [210].

До причин підвищення зносостійкості дисперсно-наповненого композиту можна віднести також те, що частинки наповнювача в структурі останнього практично не деформуються разом з полімерною матрицею, оскільки мають суттєво більші значення модуля пружності, ніж матриця. Цей факт суттєво змінює напружено-деформований стан мікрооб'ємів матеріалу при терті в зоні його контакту з поверхнею контртіла. Мікрочастинки наповнювача не тільки виступають сповільнювачами деструктивних процесів в зоні трибоконтакту за рахунок того, що призводять до зміни траєкторії поширення можливих мікротріщин або до їх повної зупинки, але і виконують армувальну дію щодо полімеру.

В той же час, при збільшенні вмісту наповнювача до 40 % (мас.) рівень питомої ваги дещо зростає (рис. 5.9). Ця закономірність досить добре корелює із залежністю міцності композиту від вмісту дисперсного наповнювача, яка показує, що максимальними значеннями міцності відзначаються полімеркомпозити з 10 та 20 % (мас.) наповнювача. Подальше збільшення вмісту дисперсного наповнювача в складі композиту до 40 % (мас.) призводить до деякого зменшення величини руйнівних напружень, рівень яких, однак, все ще помітно перевищує рівень міцності вихідної матричної фази (рис. 5.1, а).

Аналогічні відповідності між рівнем зносостійкості полімерних композитів та їх міцністю підтверджується також численними публікаціями, де показано що полімерні композити з більшою міцністю та жорсткістю, як правило, мають кращі трибологічні характеристики, тобто менше зношуються під час тертя. [209, 210, 214, 215].

На рисунку 5.10 представлені мікроструктури поверхонь ЕПК після тертя.

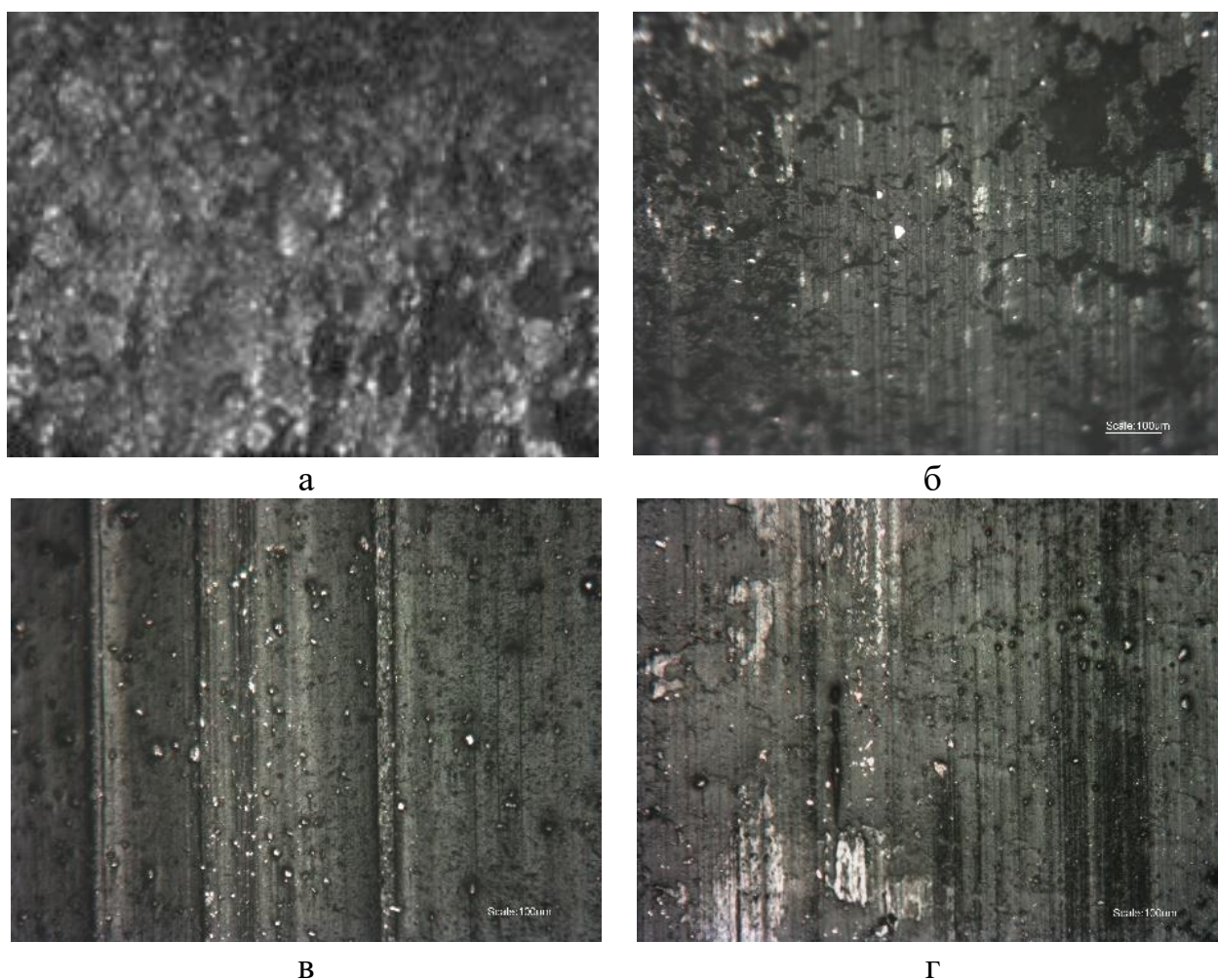


Рисунок 5.10 - Мікроструктури поверхні трибоконтакту зразків полімеркомпозитів з різним вмістом наповнювача: а - 0; б - 5 % (мас.); в - 20 % (мас.) ; г - 40 % (мас.)

Як можна бачити з рис. 5.10, а в полімері без наповнювача через його недостатню теплопровідність, яка не дозволяє достатньою мірою розсіювати теплову енергію, відбуваються структурні перетворювання які призводять до

деструкції полімерної матриці. На поверхневих шарах зразків виявлені числені мікроушкодження та тріщини, які є ініціаторами швидкого і катастрофічного руйнування таких систем.

При введенні в склад полімеру твердих мікрочасток наповнювача по поверхні трибоконтакту в напрямку руху ковзання утворюються доріжки тертя - мікроборозди (рис. 5.10, б-г), поява яких вказує на перехід в режим абразивного зношування (мікрорізання), що реалізується внаслідок відшарування в процесі тертя частинок наповнювача з поверхні полімерної матриці. Із збільшенням вмісту твердих часток наповнювача в полімері ширина мікроборозд збільшується, а при концентрації в 40 % (мас.) на поверхні зразка фіксуються також поява окремих локальних задирів, обумовлених, вочевидь, дією викришених з поверхні зразків конгломератів твердих включень (рис. 5.10, б-г).

Важливим параметром при дослідженні процесів тертя нарівні з інтенсивністю зношування дослідних зразків є також характер зношування контртіла. Як можна бачити з таблиці 4.2, при швидкості ковзання 0,5 м/с інтенсивність зношування контртіла знаходиться на рівні 0,1 мг/км і вкрай несуттєво змінюється при зміні концентрації наповнювача в полімері. В той же час, при збільшенні швидкості ковзання до 1,0 м/с інтенсивність зношування контртіла при терті в парі з полімером без наповнювача збільшується практично втричі (до 0,3 мг/км), а при введенні в склад полімеру навіть мінімального вмісту часток твердого наповнювача в 5 % (мас.) - навіть до 1,4 мг/км. Однак підвищення концентрації наповнювача супроводжується зменшенням інтенсивності зношування контртіла і при 40 % (мас.) наповнювача в полімері досягає мінімального рівня 0,1 мг/км.

Така закономірність пояснюється тим, що при підвищенні температури трибоконтакту в процесі тертя верхній шар термопластичного матеріалу полімеркомпозиту внаслідок переносу заповнює мікронерівності контртіла, що підтверджується результатами порівняльного дослідження топографії поверхні контртіла до (рис. 5.11, а) та після триботехнічних випробувань (рис. 5.11, б).

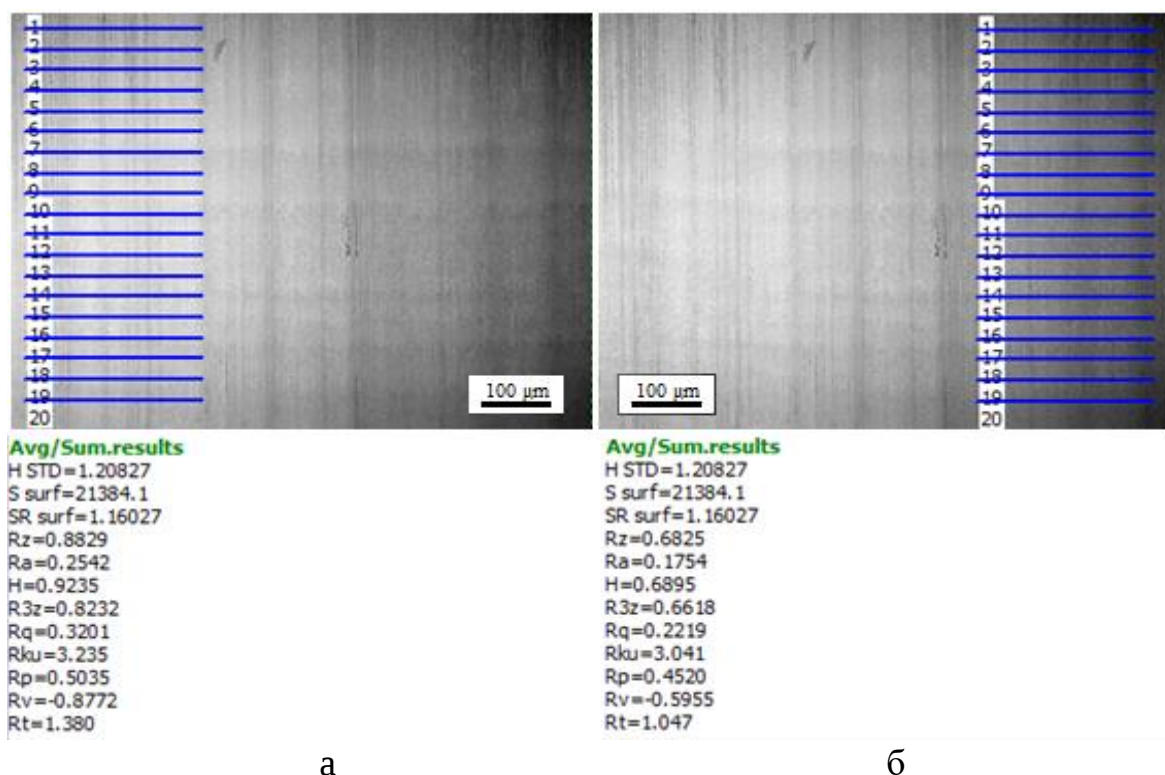
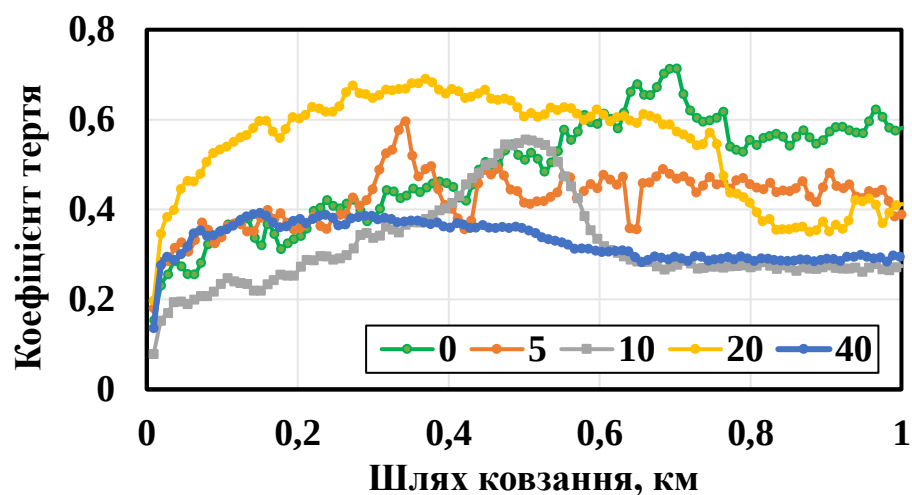


Рисунок 5.11 - Топографія поверхні зношування контртіла до (а) і після (б) триботехнічних випробувань

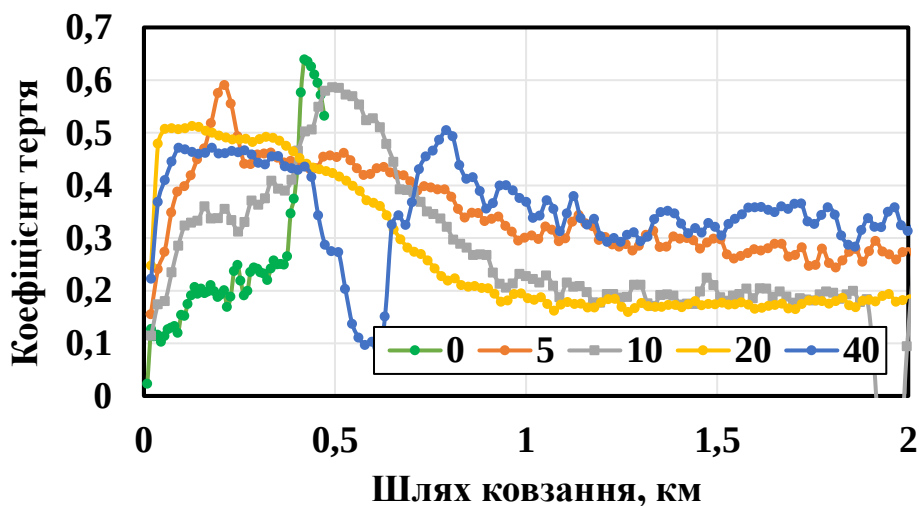
З рисунків видно, що параметри шорсткості контртіла, такі як R_a та R_z , суттєво (приблизно в 1,5 рази) зменшуються після проведення випробувань, що вказує на вірогідність утворення на поверхні контртіла тонкого полімервміщуючого шару. Завдяки цьому тертя для композитів з наповнювачем відбувається на цій стадії вже не за схемою «метал–полімер», а за схемою «полімер–полімер» [211], що забезпечує зменшення значень коефіцієнта тертя та зношування. В той же час, для полімеру без наповнювача температура в процесі тертя підвищується із значно меншою інтенсивністю (рис. 5.8, а), внаслідок чого приконтатний шар випробуваного зразка практично на всьому шляху ковзання залишається в твердому склоподібному стані, що не дозволяє реалізуватися відзначеному вище ефекту утворення «третього тіла».

5.5.2 Вплив синтезованого порошкового наповнювача на основі системи $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ на триботехнічні характеристики ЕПК

На рисунку 5.12 зображено вплив кількості наповнювача на основі $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ на коефіцієнт тертя та температуру в зоні трибоконтакту епоксиполімерного композиту при різних швидкостях тертя.



а



б

Рисунок 5.12 - Залежність характеру зміни коефіцієнта тертя від шляху та швидкості ковзання (а – 0,5 м/с, б – 1 м/с) для ЕПК з різним вмістом наповнювача на основі $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$

Як і в попередньому дослідженні на початковій стадії тертя відбувається припрацювання матеріалу та збільшення площі контактних поверхонь. Зі збільшенням відстані ковзання значення коефіцієнту тертя зростає (рис. 5.12, а).

Для даного епоксикомпозиту найбільше значення коефіцієнту тертя при швидкості ковзання 0,5 м/с відповідає матеріалу з кількістю наповнювача 20 % (мас.) і становить $\sim 0,6-0,68$, подальше проходження шляху ($\sim 0,8$ км) призводить до зниження значення μ майже в половину ($\sim 0,36$). Найменше значення коефіцієнта тертя характерне для композитів із вмістом 10 та 40 % (мас.) наповнювачів μ яких становить на рівні $\sim 0,28 - 0,29$. Коефіцієнт тертя для композиту з наповненням 5 % (мас.) становить $0,43 - 0,45$.

Аналогічно із попереднім дослідженням (рис. 5.6, б) при підвищенні швидкості тертя до 1 м/с на початковій стадії ковзання епоксикомпозит без наповнювача має найменше значення μ . Введення до ЕПК наповнювачів (від 5 до 40 % (мас.)) суттєво підвищує коефіцієнт тертя. Після подолання відстані 0,8 км, всі композити виходили на стадію сталого тертя (рис. 5.12, б). При цьому, слід зауважити, композит із вмістом 20 % (мас.) наповнювача мав найбільше значення коефіцієнту тертя при швидкості ковзання 0,5 м/с (рис. 5.12, а), але при збільшенні швидкості до 1 м/с значення його μ є найнижчим і становить $\sim 0,18 - 0,19$. Таким же низьким значенням коефіцієнту тертя володіє композит із наповненням 10 % (мас.). Найбільші значення коефіцієнту тертя мають ЕПК із вмістом 5 та 40% (мас.), значення яких становлять $\sim 0,29 - 0,36$ відповідно.

Середнє значення коефіцієнту тертя після досягнення стадії сталого ковзання наведено на рисунку 5.13. Згідно з даними на рисунку, композити з наповнювачем демонструють найнижчі значення коефіцієнта тертя (при 1 м/с), в той час, як для швидкості 0,5 м/с меншими значеннями μ характеризується композит із 10 % (мас.), подальше збільшення кількості наповнювачів призводить до збільшення коефіцієнту тертя. Тобто, відбувається деформаційні та структурні зміни в зоні тертя внаслідок пружної деформації. Тенденція з підвищенням температури для даного наповнювача відповідає таким же висновкам, як і в роботі [209], тобто на початковій стадії тертя температура в зоні трибоконтакту становить $60-70$ °С (рис. 15.14, а), що характерно для полімерів із низьким вмістом наповнення (5 та 10 % (мас.)). Подальше збільшення відстані

ковзання призводить до збільшення температури в зоні трибоконтакту. Особливо цей взаємозв'язок між коефіцієнтом тертя та температурою в зоні контакту помітний для ЕПК з вмістом 5 % (мас.) наповнювача. Температура ЕПК з 5 % (мас.) зростає до $\sim 146 - 170$ °С (рис. 15.14, а), що призводить до вискоеластичного стану полімеру, утворюючи тим самим «третє тіло», що зумовлює стрибкоподібну зміну коефіцієнту тертя (рис. 15.12, а) та зносостійкість матеріалу [210, 211].

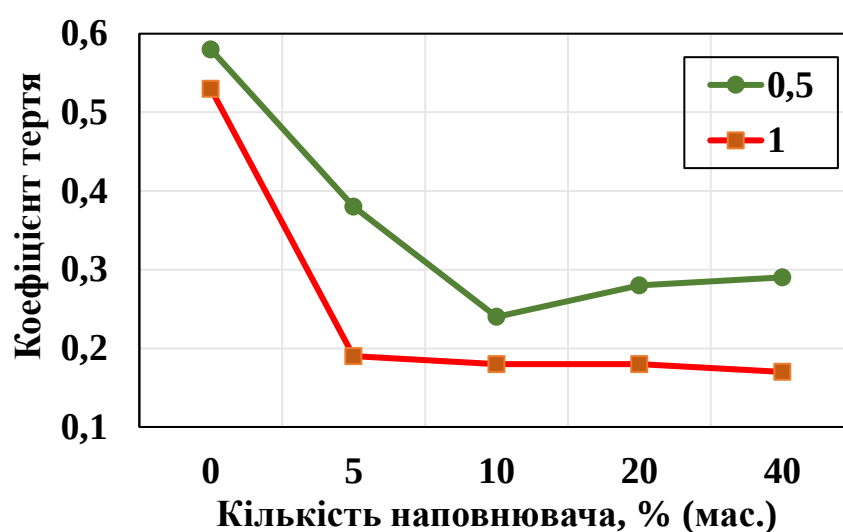
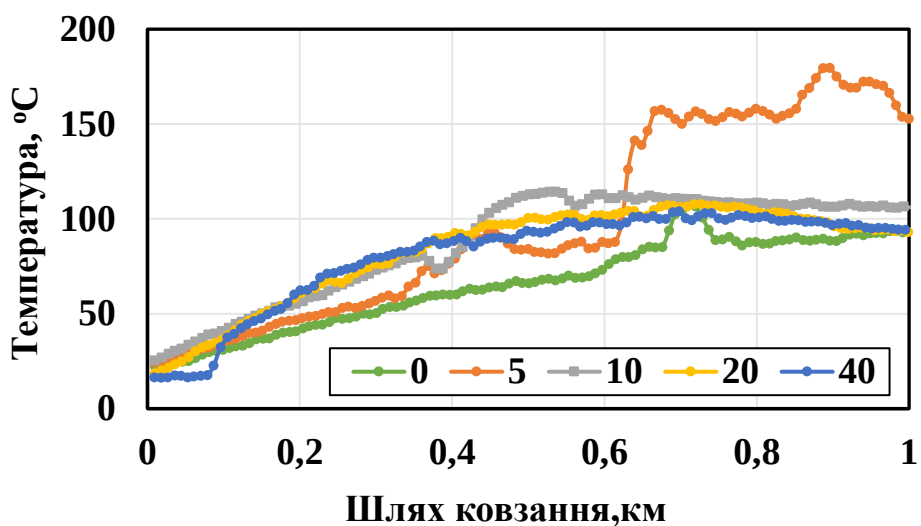
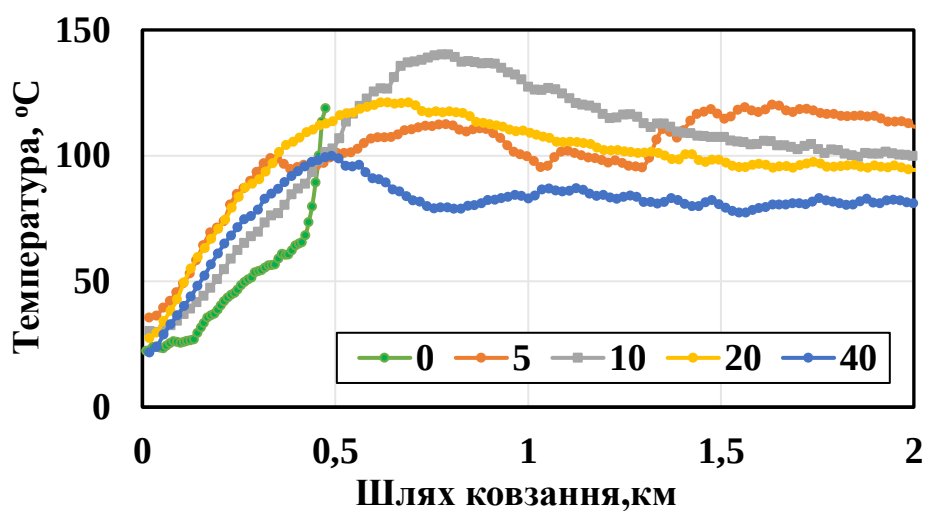


Рисунок 5.13 - Залежність середнього коефіцієнта тертя в режимі сталого ковзання від концентрації наповнювача для швидкостей ковзання 0,5 та 1,0 м/с

Збільшення ж швидкості тертя до 1 м/с (рис. 15.14, б) призводить до збільшення температури в зоні трибоконтакту (до 140 °С), що призводить до незворотних структурних змін полімеру і в результаті до руйнування матеріалу.



а



б

Рисунок 5.14 - Залежність характеру зміни температури зони трібоконтакту від шляху ковзання та швидкості ковзання (а – 0,5 м/с, б – 1 м/с) для полімерів з різним вмістом наповнювача

Попередні дослідження показали високу ефективність використання наповнювачів для підвищення зносостійкості полімерних матеріалів. Наповнені композити демонструють значно менший знос порівняно з чистими полімерами. В таблиці 5.3 приведені абсолютні значення інтенсивності зношування, а також значення питомого зношування від вмісту наповнювача (рис. 5.15).

Таблиця 5.3 - Залежність інтенсивності зношування $\Delta m/L$ (mg/km) полімерних композитів та контртіла від концентрації наповнювача та швидкості ковзання

Кількість наповнювача, % (мас.)	Швидкість ковзання, м/с	Масовий знос ЕПК, (мг/км)	Масовий знос контртіла, (мг/км)
0	0,5	172	0,1
5	0,5	2,4	0,05
10	0,5	1,4	0,26
20	0,5	1,6	1,28
40	0,5	1,0	0,68
0	1	344	0,3
5	1	1,0	0,28
10	1	0,9	0,23
20	1	0,8	0,11
40	1	0,5	0,12

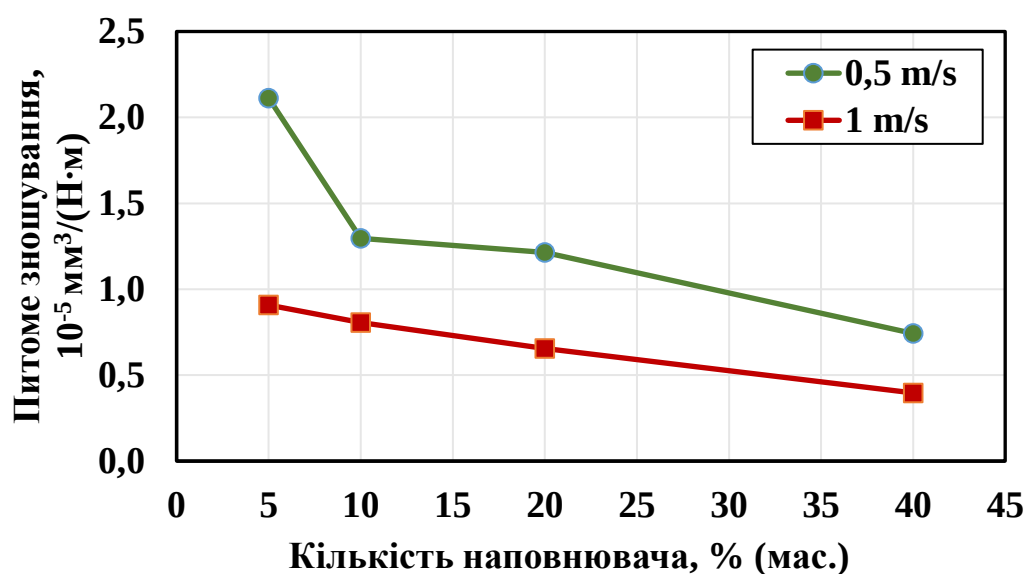


Рисунок 5.15 - Вплив концентрації наповнювача на основі $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ на питомий знос епоксикомпозиту

Аналогічно із даними наведеними в таблиці 5.2 введення в склад ЕПК наповнювача на основі системи $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ призводить до суттєвого зниження інтенсивності зношування. При чому, слід зауважити, що додавання даного кермету призводить до нижчих значень коефіцієнту тертя, порівняно з

наповнювачем на основі $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$, що може бути пов'язано з вищою теплопровідністю металокерамічних частинок, які ефективніше відводять тепло з зони контакту. Також, порівняно із даними (рис. 5.9) питома вага для наповнювача на основі системи $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ знижується (рис. 5.15) залежно від збільшення його кількості. Дана тенденція корелює із залежністю міцності композиту від вмісту дисперсного наповнювача (рис. 5.1, в). Тобто при збільшенні вмісту композиту відбувається поступове збільшення значень міцності, що, у свою чергу, знижує рівень питомого зношування. (рис. 5.15).

Мікроструктури поверхонь епоксиполімерних композитів після тертя представлені на рисунку 5.16. Полімер із найменшою кількістю наповнювача (рис. 16, а) має катастрофічні тріщини та вирви частинок матеріалу.

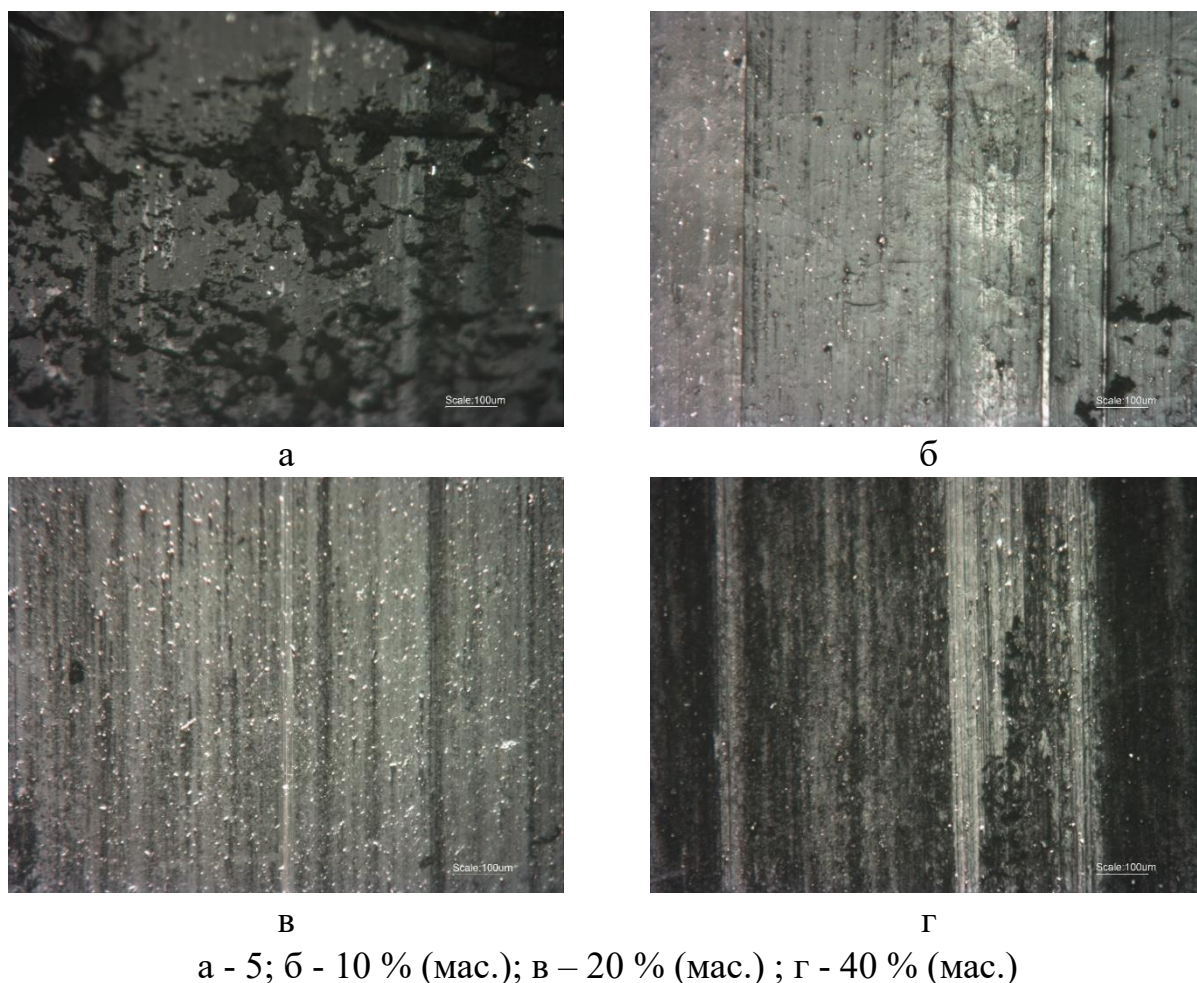


Рисунок 5.16 - Мікроструктури поверхні трибоконтакту зразків полімеркомпозитів з різним вмістом наповнювача ($\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$)

При наповненні ЕПК 10 та 20 % (мас.) на поверхні тертя з'являються мікроборозди, що вказує на перехід в режим абразивного зношування. При цьому, слід зазначити, що композит із 20 % (мас.) наповнювача характеризується найменшим коефіцієнтом тертя, а також має одноріднішу ширину мікроборозд, що може бути обумовлено оптимальною щільністю структурної сітки та процесами самоорганізації, що відбуваються під дією тертя. При концентрації наповнювача 40 % (мас.) на поверхні зразка з'являються задири, які пов'язані з викришуванням з полімерної матриці конгломератів твердих включень.

Характер зношування контртіла (табл. 5.3) аналогічний із попереднім дослідженням (табл. 5.2), тобто зі збільшенням швидкості ковзання та введенні в склад полімеру наповнювача призводить до зменшення інтенсивності зношування контртіла, що пов'язано із масопереносом верхнього шару епоксиполімеру внаслідок підвищення температури в зоні трибоконтакту. Дана закономірність підтверджується результатами топографії поверхні контр тіла (рис. 5.17).

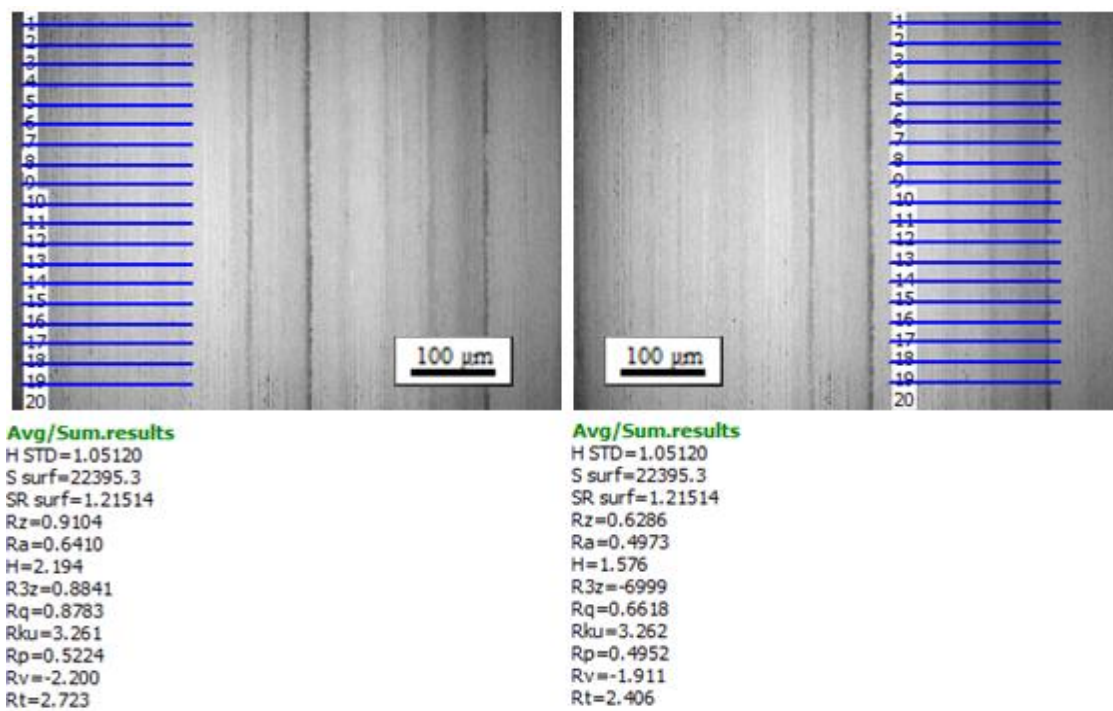
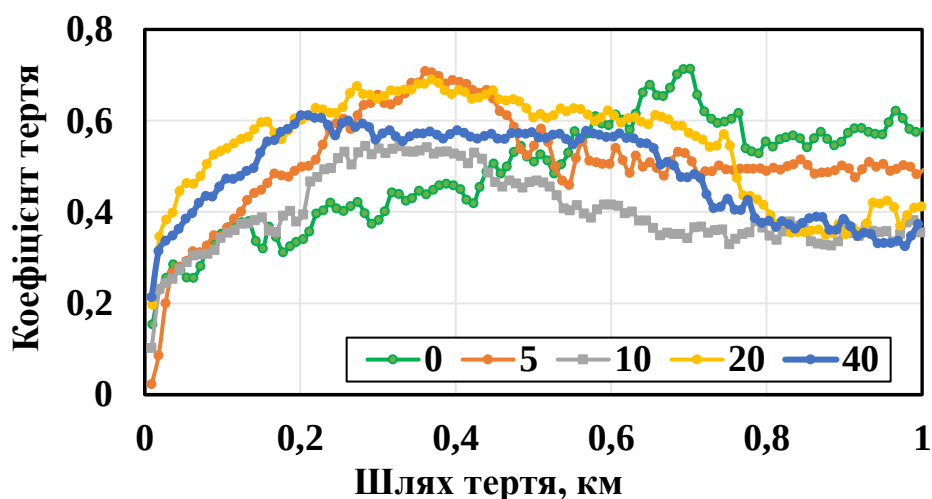


Рисунок 5.17 - Топографія поверхні зношування контртіла до (а) і після (б) триботехнічних випробувань

5.5.3 Вплив синтезованого порошкового наповнювача на основі системи $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ на триботехнічні характеристики ЕПК

При введенні наповнювача на основі системи $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ при швидкості ковзання 0,5 м/с (рис. 5.18, а), як і для попередніх наповнювачів найвищий коефіцієнт тертя μ відзначається для чистого епоксиполімеру. При введенні наповнювачів на початковій дистанції (до $\sim 0,6 - 0,8$ км) майже для всіх зразків коефіцієнт тертя має підвищене значення і становить $\sim 0,52$ ($q = 40$ % (мас.)), для інших складів μ становить $\sim 0,57 - 0,66$ (рис. 5.18, а). Після проходження відстані ковзання близько 0,8 км значення μ знижується, особливо ця тенденція помітна при збільшенні швидкості до 1 м/с (рис. 5.18, б). Як видно з рисунку 5.18, б після проходження шляху 0,8 км зразки виходять на стадію сталого ковзання, при цьому відбувається зниження значень коефіцієнту тертя, яке становить 0,23 – 0,31 для зразків із вмістом 10, 20 та 40 % (мас.) наповнювача (рис. 5.19). Епоксиполімер із вмістом 5 % (мас.) наповнювача має дещо вище значення коефіцієнту тертя ($\sim 0,35$) (рис. 5.18, б та рис. 5.19).



а

Рисунок 5.18 - Залежність характеру зміни коефіцієнта тертя від шляху ковзання та швидкості ковзання (а – 0,5 м/с, б – 1 м/с) для полімерів з різним вмістом наповнювача

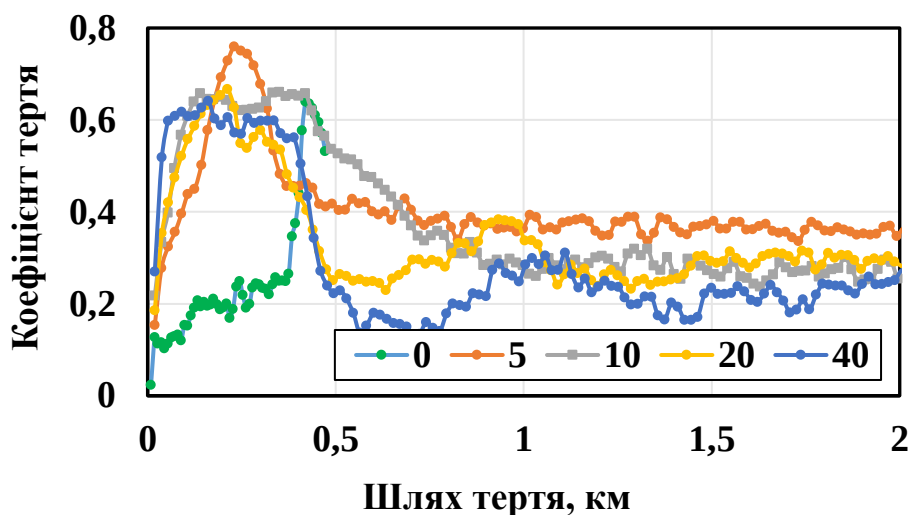


Рисунок 5.18, аркуш 2

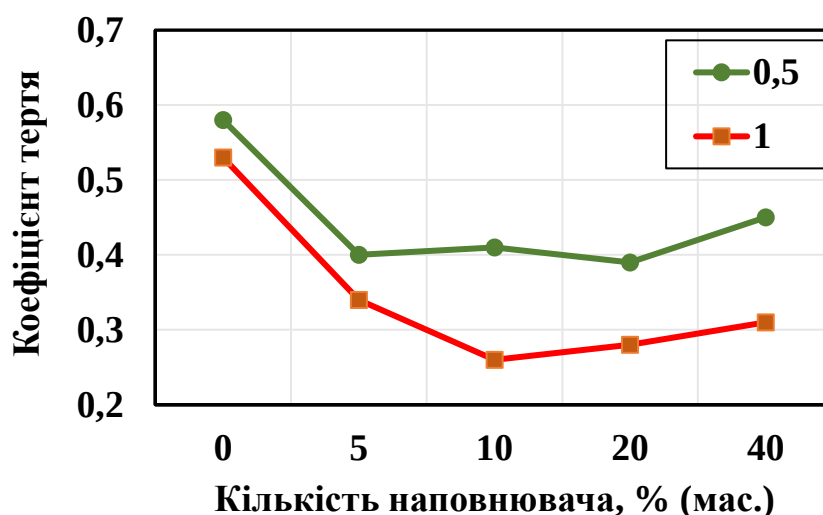
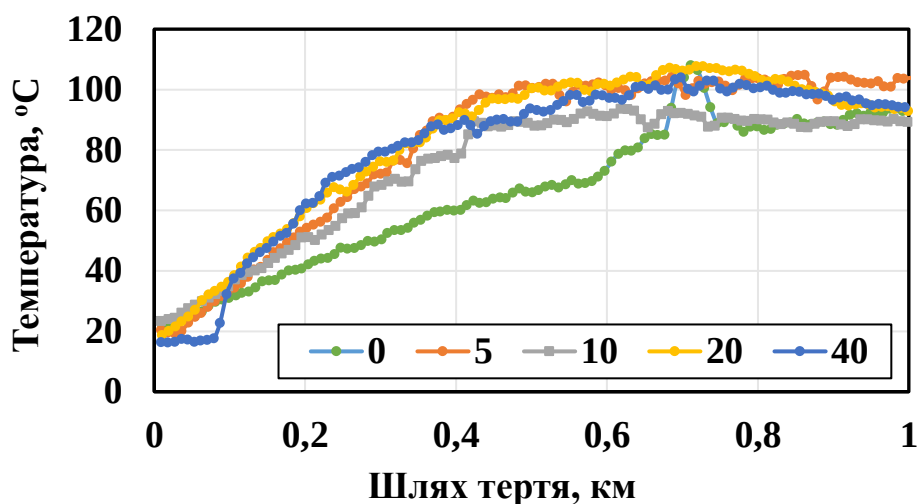
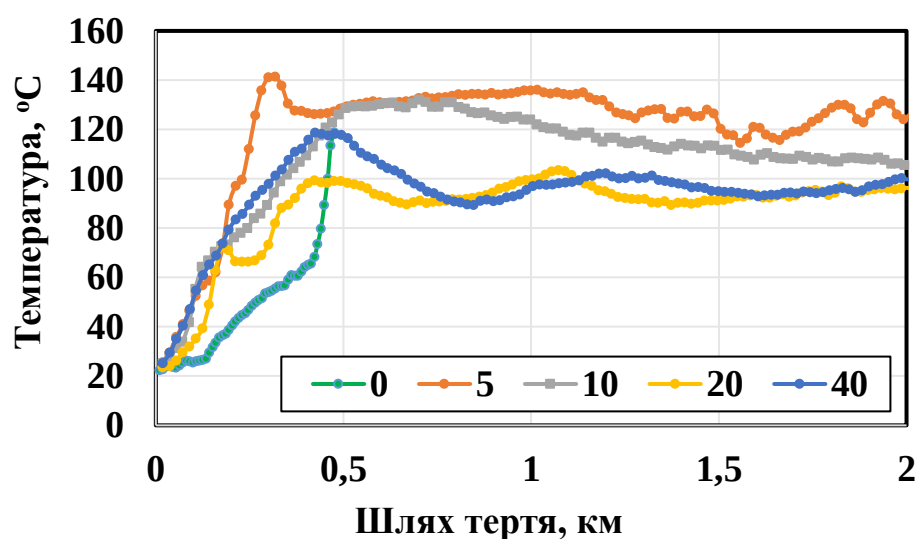


Рисунок 5.19 - Залежність середнього коефіцієнта тертя в режимі сталого ковзання

Температурні зміни, які відбуваються в зоні трибоконтакту при різних швидкостях ковзання представлені на рисунку 5.20. Як бачимо з рисунку 5.20, а при швидкості ковзання 0,5 м/с відбувається нагрівання композитів в зоні трибоконтакту до температури $\sim 110^{\circ}\text{C}$, що відповідає висновкам, наведеним в [209], а також попередньо дослідженим полімерам, наповненими іншими керметами (рис. 5.8 та 5.14).



а



б

Рисунок 5.20 – Залежність характеру зміни температури зони трібоконтакту від шляху та швидкості ковзання (а – 0,5 м/с, б – 1 м/с) для полімерів з різним вмістом наповнювача на основі $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$

Збільшення швидкості ковзання від 0,5 до 1 м/с (рис. 5.20, б) призводить до значного зростання температури в зоні контакту, досягаючи максимальних значень при певній відстані ковзання (0,3-0,5 м/с), що співпадає з піком коефіцієнта тертя (рис. 5.18, б). Така кореляція вказує на те, що саме в цій області відбувається найбільш інтенсивне механічне та термічне навантаження матеріалу, що призводить до його зношування. Після виходу зразків на стадію

сталого тертя відбувається зниження температури. Відповідно до значень коефіцієнту тертя (рис. 5.18, б), найбільшою температурою в контактній зоні (~134 °C) володіє епоксиполімер із вмістом 5 % (мас.), найнижчі температурні показники (~90–100 °C) мають епоксиполімери із вмістом 20 та 40 % (мас.) наповнювача.

Залежність інтенсивності зношування $\Delta m/L$ (mg/km) полімерних композитів та контртіла від концентрації наповнювача та швидкості ковзання представлені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 - Залежність інтенсивності зношування $\Delta m/L$ (mg/km) полімерних композитів та контртіла від концентрації наповнювача та швидкості ковзання

Кількість наповнювача, % (мас.)	Швидкість ковзання, м/с	Інтенсивність масового зносу ЕПК, (мг/км)	Інтенсивність масового зносу контртіла, (мг/км)
0	0,5	172	0,1
5	0,5	1,95	0,025
10	0,5	0,93	0,75
20	0,5	0,62	0,3
40	0,5	1,2	0,42
0	1	344	0,3
5	1	2,6	0,35
10	1	1,32	0,26
20	1	1,07	0,17
40	1	0,7	0,28

Додавання наповнювача на основі кермету $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ призводить до значного (більше ніж в 100 разів) зниження рівня масового зносу, порівняно з ненаповненим епоксикомпозитом. Такий значний ефект пояснюється механізмами, описаними в розділі 5.5.1 пов'язаними з формуванням мікрохвиль на поверхневому шарі полімеру та підвищенням теплопровідності композиту за рахунок металокерамічних частинок наповнювача [215]. Додатково, слід зазначити, що частинки наповнювача, завдяки значно більшому модулю

пружності порівняно з полімерною матрицею, практично не деформуються під час тертя. Це призводить до зміни напружено-деформованого стану матеріалу в зоні контакту, запобігаючи поширенню мікротріщин та виконуючи армуючу функцію щодо полімерної матриці.

Зміна питомої ваги епоксиполімеру (рис. 5.21) добре корелює із залежністю міцності композиту від вмісту дисперсного наповнювача (рис. 5.1, б). Тобто, максимальним значенням міцності відзначається композит із вмістом 10 % (мас.) наповнювача. Збільшення вмісту наповнювача до 40 % (мас.) призводить до зростання питомої ваги зношування при низьких швидкостях ковзання, що може бути пов'язано зі зниженням міцності композиту (рис. 5.1, б) та розвитком тріщин. Однак, при високих швидкостях ковзання і підвищеній температурі, відбувається пластифікація полімерної матриці, що призводить до утворення захисної плівки на поверхні і зниження інтенсивності зношування. Цей ефект обумовлений переходом матеріалу в в'язкотекучий стан і зниженням локальних напружень в зоні контакту.

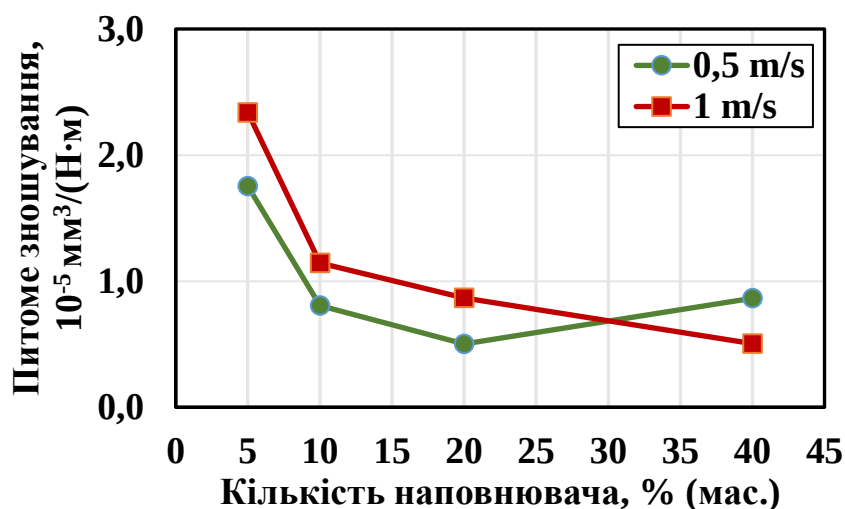


Рисунок 5.21 - Вплив концентрації наповнювача на основі $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ в ЕПК на питомий знос композиту

Як можна бачити з таблиці 5.4 збільшення швидкості ковзання та збільшення кількості наповнювачів також призводить до зменшення зношування

контртіла, що пов'язано з заповненням мікронерівностей на поверхні контртіла внаслідок утворення на поверхні контртіла полімервміщуючого шару [211]. Даний результат також підтверджується дослідженням топографії контртіла до (рис. 5.22, а) та після (рис. 5.22, б) триботехнічних випробувань.

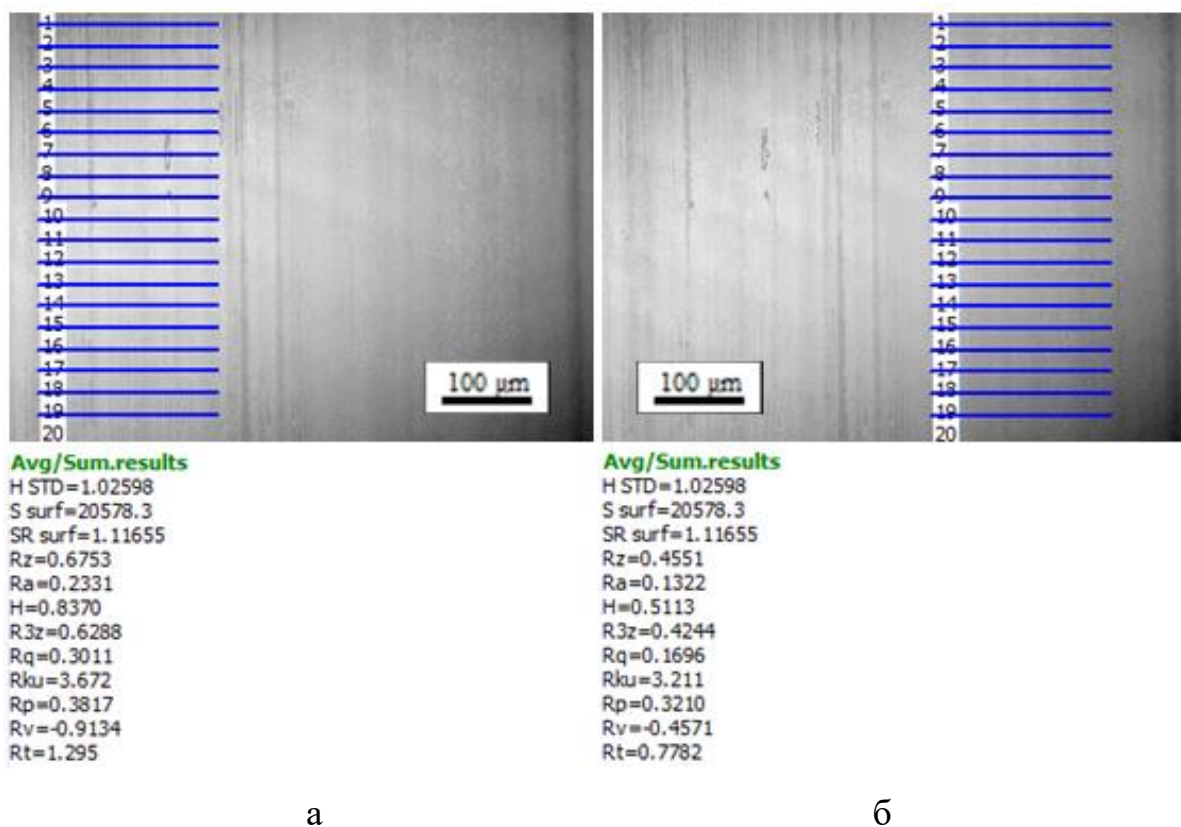


Рисунок 5.22 - Топографія поверхні зношування контртіла до (а) і після (б) триботехнічних випробувань

5.6 Перспективи використання розроблених епоксиполімерних композитів

На основі проведених комплексних досліджень адгезійних, фізико-механічних та трибологічних властивостей розроблено нові полімерні композити для створення покриттів на їх основі для ремонту і захисту поверхонь суднових конструкцій з покращеними характеристиками: високою адгезією, підвищеними фізико-механічними властивостями та відмінною зносостійкістю.

Судна, що експлуатуються в умовах «річка-море», піддаються комплексному впливу агресивних факторів, що призводить до зношування та пошкодження їх конструкцій (рис. 5.23).



а – пошкодження шлюпкових шківів; б – пошкодження поверхонь палубних механізмів

Рисунок 5.23 - Види пошкоджень суднових конструкцій суховантажних суден [216]

Отримані експериментальні результати металополімерних композитів свідчать про їх високі експлуатаційні характеристики та можуть бути використані в якості захисних покриттів для технологічного устаткування морського та річкового транспорту, для зменшення періодичності відновлення дефектних ділянок палуб, металевих платформ, збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації устаткування. Зокрема, в роботах [216-220] та за даними ПП «Інженерне бюро» «Корвет» (м. Херсон), ТОВ «Херсонське суднобудівне підприємство» (м. Херсон), ТОВ «ОСП Корпорація ВАТРА» (м. Тернопіль) показано, що нанесення покриттів з епоксиполімерних матеріалів призводить до:

- підвищення антикорозійних властивостей поверхонь складно конфігурації у 2,0...2,5 рази;
- зменшення періодичності, відновлення дефектних ділянок палуб, металевих платформ, надбудов у 1,5...2 рази;

- забезпечує підвищення показників фізико-механічних властивостей у 2,1 рази;
- збільшення міжремонтного ресурсу експлуатації устаткування у 3,0..3,6 рази.

На рисунку 5.24 наведений приклад нанесення захисного епоксикомпозитного покриття на міжфланцеву заслінку гідросистеми, що дозволило суттєво підвищити показники адгезійної міцності, фізико-механічних, теплофізичних властивостей і корозійної стійкості захисних епоксикомпозитних покриттів [216].



Рисунок 5.24 - Нанесення захисного полімерного покриття на міжфланцеву заслінку гідравлічної системи [216]

Отримані результати дисертаційної роботи впроваджено у навчальному процесі при викладанні дисципліни «Технологія матеріалів» у Херсонській державній морській академії, яка викладається для аспірантів I року навчання (очної форми) спеціальності 132 «Матеріалознавство».

5.7 Висновки до розділу

1. Введення 10-20 % (мас.) композиційних дрібнодисперсних наповнювачів, отриманих термічним синтезом, у епоксидну матрицю значно підвищує рівень руйнівних напружень композиту. Зокрема, міцність на вигин збільшується до 1,8 разів, а ударна в'язкість — до 2,5 разів. Максимальні значення міцності і ударної в'язкості спостерігаються в композитах, армованих наповнювачами, синтезованими з порошкових сумішей, що містять карбід бору. Ці показники значно перевищують аналогічні параметри для композитів з наповнювачами, отриманими з шихти, що містить вуглець.

2. Найвищим рівнем адгезійної міцності характеризується композит з 20 % (мас.) наповнювача, синтезованого із суміші $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$. Катастрофічне зниження рівня адгезійної міцності фіксується при вмісті 10 % (мас.) для наповнювача системи $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$, а також при 40 % (мас.) для обох складів наповнювачів з бором.

3. Залишкові напруження покриттів з наповнювачем, до складу якого входить бор, зменшуються майже в 3 рази порівняно з вихідною епоксидною матрицею без наповнювача, незалежно від концентрації дисперсного компонента. Водночас для наповнювача без бору такий ефект проявляється лише при концентрації останнього в 5 % (мас.), тоді як подальше збільшення концентрації призводить до значного зростання рівня залишкових напружень.

Таким чином, оптимальний вміст для формування адгезійного шару покриття становить 10 % (мас.) для наповнювачів $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ або 5 % (мас.) для наповнювача $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$.

4. Композити характеризуються рівномірним розподілом частинок наповнювача у матриці, що забезпечує покращення експлуатаційних властивостей. Однак, при підвищенні концентрації дисперсної складової понад 10 % (мас.), починають утворюватися агломерати, які негативно впливають на механічні характеристики композиту. Агломерати сприяють утворенню пор у

структурі композиту, що є потенційними шляхами для поширення тріщин і подальшого руйнування матеріалу при навантаженнях.

5. В ході трибологічних досліджень епоксикомпозитних матеріалів показано, що введення синтезованого дисперсного порошку до складу полімеру призводить до зменшення коефіцієнта тертя μ на стадії сталого ковзання у порівнянні із ненаповненим полімером. При швидкості ковзання 0,5 м/с збільшення концентрації металокерамічних наповнювачів з 5 до 40 % (мас.) призводить до незначного підвищення коефіцієнта тертя, тоді як із збільшенням швидкості ковзання до 1 м/с значення μ монотонно зменшується при збільшенні вмісту дисперсної складової композиту.

6. При введенні в склад полімеру частинок керметів (на основі систем $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$, $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$) та із збільшенням їх концентрації в полімері з 5 до 20 % (мас.) для обох швидкостей ковзання спостерігається суттєве зниження інтенсивності зношування, однак при збільшенні вмісту наповнювача до 40 % (мас.) рівень питомого зносу для епоксикомпозитів із вмістом $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ дещо зростає, що добре корелює із залежністю міцності композиту від вмісту дисперсного наповнювача. Для епоксикомпозиту із вмістом 40 % (мас.) $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$ питомий знос зростає тільки при швидкості ковзання 1 м/с, що пов'язано з утворенням захисної плівки на поверхні контртіла.

7. При збільшенні швидкості ковзання до 1,0 м/с зношування контртіла при терті в парі з полімером без наповнювача та при вмісті наповнювача 5-10 % (мас.) суттєво підвищується, однак подальше збільшення вмісту дисперсної складової супроводжується зменшенням інтенсивності зношування контртіла і при 40 % (мас.) наповнювача в полімері досягає мінімальних значень для всіх складів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішена актуальна науково-технічна задача розробки нових титаноматричних та металополімерних композитів різних компонентних груп функціонального призначення на основі результатів дослідження процесів фазо- та структуроутворення, а також впливу технологічних режимів виготовлення на основні фізико-механічні та експлуатаційні властивості матеріалів.

1. Показано, що використання комплексних феросплавів при термічному синтезі мультикомпонентних титаноматричних композитів призводить до їх активної взаємодії з титановою матричною фазою, що супроводжується дисоціацією вихідної лігатурної компоненти з утворенням складної гетерофазної системи, переважаними фазами якої є карбід титану TiC , силіцид Ti_5Si_3 , інтерметалід типу $Ti_x(Mn,Fe,Si)_y$, моноборид титану TiB та карбосиліцидна фаза Ti_5Si_3C . При введенні в склад шихти карбіду бору основною фазою сплаву стає вже карбід титану TiC і помітно зростає інтенсивність ліній орторомбічної фази монобориду титану. Поряд з карбідом титану в рентгенівському спектрі композиту виділяються також інтерметалідна фаза Mn_5Ti та силіцидна фаза Ti_5Si_3 .

2. Вивчено вплив механоактивації на структурно-фазовий стан та технологічні властивості порошкових шихт на основі системи $TiH_2-Mn-Si-Fe-B_4C$. Встановлено, що механоактивація вихідної шихти протягом 5...12 хв. суттєво активує усадку зразків (до 25...30 %) при спіканні та забезпечує зменшення пористості вихідних пресовок. В той час, як усадка після розмелювання в кульовому млині, не перевищує 8 %. Механоактивація протягом 12 хв. призводить до підвищення інтенсивності ліній бориду титану та появи титанокремнієвого карбіду. Показано недоцільність збільшення тривалості розмелювання понад 12 хв. через можливість формування лускатих шаруватих агрегатів та інтенсифікацію окиснення титану.

3. Встановлено вплив компонентного складу порошкової суміші «лігатура – титан» та режимів спікання шихти на структуру та основні механічні властивості композитів. Показано, що із збільшенням вмісту лігатури в шихті відбувається інтенсифікація усадки при спіканні спресованих зразків. Рентгеноструктурний аналіз показав, що всі зразки після спікання при 1200 °C складаються переважно з гексагонального $\alpha-Ti$, а також деякою кількістю фази на основі $\beta-Ti$, карбіду титану TiC

та бориду титану TiB. Збільшення вмісту лігатури призводить до утворення потрібного Ti_5Si_3B . Показано, що із збільшенням вмісту лігатурної складової у вихідній шихті як твердість, так і характеристики міцності зразків зростають, а показники пластичності закономірно зменшуються. Збільшення об'ємної частки керамічної складової в структурі призводить до зниження тріщиностійкості титаноматричних композитів. Найкращими значеннями міцності при стисненні при кімнатній температурі характеризуються композити спечені при температурі 1200 °C.

4. Дослідження фізико-механічних властивостей титаноматричних композитів показали, що найкращими значеннями границі плинності при стисненні за кімнатної температури (~1280 – 1520 МПа) відзначаються композити із вмістом 20 та 30 % (мас.) лігатури. Водночас спостерігалось зниження їхньої пластичності та тріщиностійкості. Результати високотемпературних випробувань показали, що композити із вмістом лігатури 20 % та 30 % (мас.) досягають значень границі плинності ~ 721 МПа та ~ 821 МПа при температурі випробовування 600 °C та 466 і 440 МПа при 700 °C відповідно. Експериментально визначені значення швидкості деформації, які змінюються в діапазоні $\dot{\epsilon} \sim 10^{-5}—10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Результати випробування на повзучість показали, що сплав з 30 % лігатури краще опирається повзучості, ніж сплав з 20 % і значно краще, ніж сплав з 10 % лігатури.

5. За результатами комплексних триботехнічних випробувань титаноматричних композитів показано, що найкращими триботехнічними характеристиками відзначаються композити з вмістом 30 % лігатури при швидкості тертя 6 м/с, що забезпечує збільшення зносостійкості при стабільному коефіцієнті тертя ($0,2 \div 0,23$) у порівнянні із композитами із вмістом 10 та 20 % (мас.). Відзначається, що механізм зношування змінюється від адгезійного (при швидкості ковзання 2 м/с) до адгезійно-абразивного (при 4 м/с) та до окисного при швидкості ковзання 6 м/с. Показано, що збільшення швидкості ковзання до 6 м/с призводить до утворення щільного трибошара з більшою кількістю трибооксидів, що запобігає прямому металевому контакту в парах тертя та зниженню коефіцієнта тертя.

6. За результатами дослідження впливу дисперсних наповнювачів, отриманих із синтезованих порошкових сумішей систем TiH_2 -Mn-Si-Fe- B_4C , TiH_2 -Fe-Si- B_4C та TiH_2 -Fe-Si-C, на фізико-механічні та триботехнічні характеристики епоксиполімерних композитів встановлено, що введення часток порошкової шихти у кількості 10-20 %

(мас.) на 100 % (мас.) епоксидного олігомеру ЕД-20 забезпечує значне підвищення їх фізико-механічних характеристик. Зокрема, міцність на вигин збільшується до 1,8 разів, а ударна в'язкість — до 2,5 разів. Максимальні значення міцності і ударної в'язкості спостерігаються в композитах, армованих наповнювачами, синтезованими з порошкових сумішей, що містять карбід бору. Найвищим рівнем адгезійної міцності характеризується композит з вмістом 20 % (мас.) наповнювача, синтезованого із суміші $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$. Показано, що залишкові напруження з наповнювачем, до складу якого входить бор, зменшуються майже в 3 рази. Було визначено, що оптимальний вміст для формування адгезійного шару покриття становить 10 % (мас.) для наповнювачів $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ або 5 % (мас.) для наповнювача $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$.

7. Трибологічні дослідження епоксиполімерних композитів показали, що введення синтезованого дисперсного порошку до складу полімеру призводить до зменшення коефіцієнта тертя μ на стадії сталого ковзання. Показано, що при введенні в склад полімеру частинок керметів (на основі систем $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$, $\text{TiH}_2\text{-FeSi-B}_4\text{C}$ та $\text{TiH}_2\text{-FeSi-C}$) та із збільшенням їх концентрації в полімері з 5 до 20 % (мас.) для швидкостей ковзання 0,5 м/с та 1 м/с спостерігається суттєве зниження інтенсивності зношування. Показано, що зношування контртіла при терті в парі з полімером без наповнювача та при вмісті наповнювача 5-10 % (мас.) суттєво підвищується. Подальше збільшення вмісту дисперсної складової та швидкості ковзання 1,0 м/с призводить до утворення захисної плівки на поверхні тертя, зменшуючи тим самим інтенсивність зношування контртіла. Вміст наповнювача у кількості 40 % призводить до найменшої інтенсивності зношування контртіла.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Upadhyaya G. S. Titanium powder metallurgy: science, technology and applications. / G. S. Upadhyaya. – Kanpur, India : Cambridge Int Science Publ, 1997. – 157 p.
2. Welsch G. Materials properties handbook: titanium alloys. / G. Welsch, R. Boyer, E. W. Collings. – USA : ASM international, 1994. – 1173 p.
3. Матвийчук М. В. Синтез высоколегированных титановых сплавов методом порошковой металлургии / М. В. Матвийчук, Д. Г. Саввакин // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2010. – № 1. – С. 81–84.
4. Titanium and its Alloy / Y. M. Ahmed [et al.] // International journal of science and research. – 2014. – Vol. 3, no. 10. – P. 1351–1361.
5. Additive manufacturing of fine-grained high-strength titanium alloy via multi-eutectoid elements alloying / J. Su [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2003. – Vol. 24. – P. 110399.
6. Leyens C. Titanium and titanium alloys. Fundamentals and Applications / C. Leyens, M. Peters. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2003. – 532 p.
7. John V. Introduction to Engineering Materials / V. John. – London. : Palgrave Macmillan, 1992. – 370 p.
8. Bania P. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry / P. Bania // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 1994. – Vol. 46. – P. 16–19.
9. Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation / Y. Hao [et al.] // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 87. – 091906.
10. Kolli R. A Review of Metastable Beta Titanium Alloys / R. Kolli, Arun Devaraj // Metals. – 2018. – Vol. 8, no. 7. – P. 506.
11. Zhou Y. B. Introduction to Titanium Alloy Casting. / Y. B. Zhou // Beijing: Aviation Industry Press. – 2000. – P. 76–101.

12. Wang Q. Structural Stabilities of β -Ti Alloys Studied Using a New Mo Equivalent Derived from $[\beta/(\alpha + \beta)]$ Phase-Boundary Slopes / Q. Wang, C. Dong, P. Liaw // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – Т. 46, № 8. – С. 3440–3447.
13. Структура та властивості конструкційних економнолегованих сплавів на основі титану, одержаних способом ЕПП / С. Ахонін [та ін.] // Сучасна електрометалургія. – 2020. – Т. 4. – С. 7–15.
14. Электронно-лучевая плавка нового высокопрочного титанового сплава Т120 / С. Ахонин [та ін.] // Современная электрометаллургия. – 2017. – Т. 1. – С. 15–21.
15. Microstructure and tensile properties of in situ polymer-derived particles reinforced steel matrix composites produced by powder metallurgy method / Dandan Guan [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 705. – P. 231–238.
16. High temperature intermetallic alloys and intermetallic matrix composites by powder processing. / German R.M., Bose A., Alman D., Murray J., Korinko P., Oddone R., Stoloff N.S. // In Proc. World Conf. On Powder Metallurgy. – UK, London: The institute of metals, 1990. - pp. 310-323.
17. In situ synthesis of hybrid and multiple-dimensioned titanium matrix composites. / Yang Z. F., Lu W. J., Xu D. and others // Journal of Alloys and Compounds, 419. – 2006. - pp. 76-80.
18. Casati R. Metal Matrix Composites Reinforced by Nano-Particles–A Review / Riccardo Casati, Maurizio Vedani // Metals. – 2014. – Vol. 4, no. 1. – P. 65–83.
19. Harris B. Engineering composite materials / Bryan Harris. – London : The Institute of Materials, 1999. – 195 p.
20. Chou T. Fibre-reinforced metal matrix composites / T. Chou, A. Kelly, A. Okura // Composites. – 1986. – Vol. 16, no. 3. – P. 187–206.
21. Kohara S. Fabrication of SiCp–Al composite materials / S. Kohara // Material and manufacturing process. – 1990. – Vol. 5, no. 1. – P. 51–62.

22. Prusov E. S. Role of powder precursors in production of composite alloys using liquid-phase methods / E. S. Prusov, A. A. Panfilov, V. A. Kechin // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2017. – Vol. 58, no. 3. – P. 308–316.

23. Wettability in metal matrix composites / M. Malaki [et al.] // Metals. – 2021. – Vol. 11, no. 7. – 1034.

24. Prusov E. Modern methods of metal matrix composite alloys production and new approaches to realization of reinforcing scheme / E. Prusov // Machines. Technologies. Materials. – 2014. – Vol. 8, no. 1. – P. 11–13.

25. Gupta N. The solidification processing of metal-matrix composites: The Rohatgi Symposium / N. Gupta, K.G. Satyanarayana // Journal of Materials Science. – 2006. – Vol. 58, No. 11. – pp. 91-93.

26. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E. A. Levashov [et al.] // International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 62, no. 4. – P. 203–239.

27. Naplocha K. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of intermetallic matrix composites / K. Naplocha // Intermetallic Matrix Composites. Properties and Applications. – 2018. - pp. 203-220.

28. Functional metal powders: Design, properties, applications, and prospects / Xin Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2022. – Vol. 280. – P. 115708.

29. Miracle D.B. Metal matrix composites—from science to technological significance / D.B. Miracle // Composites Science and Technology. - 2005. – Vol. 65. - pp. 2526–2540.

30. Tchubarov V. M. Solid-phase fabrication methods / V.M. Tchubarov, A.A., Zabolotsky, G.A. Krivov // Metal Matrix Composites, Vol. 3.1 – P. 61.

31. Chou T. W. Fibre-reinforced metal-matrix composites [Electronic resource] / T. W. Chou, A. Kelly, A. Okura // Composites. – 1985. – Vol. 16, no. 3. – P. 187–206.

32. Mechanical Behavior of Metal Matrix Composites / P. Smith [et al.]. – Warrendale, PA : TMS-AIME, 1983.
33. Huda D. Metal-matrix composites: Materials aspects / D. Huda, M.A. El Baradie, M.S.J. Hashmi // Journal of Materials Processing Technology. – 1993. – Vol. 37, no. 1–4. - pp. 203-220.
34. Ibrahim I. A. Particulate reinforced metal matrix composites – a review / I. A. Ibrahim, F. A. Mohamed, E. J. Lavernia // Journal of Materials Science. – 1991. – Vol. 26, no. 5. – P. 1137–1156.
35. Ye H. Fabrication of metal matrix composites by metal injection molding– A review / Hezhou Ye, Xing Yang Liu, Hanping Hong // Journal of Materials Processing Technology. – 2008. – Vol. 200, no. 1-3. – P. 12–24.
36. Selcuk C. Joining processes for powder metallurgy parts: a review / C. Selcuk, S. Bond, P. Woollin // Powder Metallurgy. – 2010. – Vol. 53, no. 1. – P. 7–11.
37. Huda D. Metal-matrix composites: Materials aspects. Part II [Electronic resource] / D. Huda, M. A. El Baradie, M. S. J. Hashmi // Journal of Materials Processing Technology. – 1993. – Vol. 37, no. 1-4. – P. 529–541.
38. Whittaker D. Powder processing, consolidation and metallurgy of titanium // Powder Metallurgy. – 2012. – Vol. 55, No. 1. – P. 6-10.
39. Wei W. Effect of Fe addition on sintering behaviour of titanium powder / W. Wei, Y. Liu, K. Zhou, B. Huang // Powder Metall. – 2003. – Vol.46, No. 3. – P. 246–250.
40. Lutjering G. Titanium. Engineering Materials and Processes / G. Lutjering, J. Williams. – Berlin, : Springer Science & Business Media, 2003. – 379 p.
41. 1. Перспективные технологии производства титановых сплавов. / А. В. Овчинников [та ін.] // Нові матеріали і технології в металургії та машинобуд. – 2007. – № 2. – С. 57–60.
42. In-situ reinforced Ti6Al4V-TiB2 titanium matrix composite fabricated by selective laser melting: Microstructure, mechanical properties and heat treatment / Yinan Li [et al.] // Materials Characterization. – 2024. – P. 113952.

43. Ravi Chandran K. S. TiBw-reinforced Ti composites: Processing, properties, application prospects, and research needs / K. S. Ravi Chandran, K. B. Panda, S. S. Sahay // *JOM*. – 2004. – Vol. 56, no. 5. – P. 42–48.

44. Arthur G. Metcalfe. Interaction and Fracture of Titanium-Boron Composites / Metcalfe Arthur G. // *Journal of Composite Materials*. – 1967. – Vol. 1, no. 4. – pp. 356–365.

45. Smith P. R., Froes F. H. Developments in titanium metal matrix composites / P. R. Smith, F. H. Froes, // *JOM*. – 1984. – Vol. 36, no. 3. – pp. 19–26.

46. Guo S. Fiber size effects on mechanical behaviours of SiC fibres-reinforced Ti3AlC2 matrix composites / Shuqi Guo // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, no. 15. – P. 5099–5104.

47. Baker A.M. The response of SiC fibres to vacuum plasma spraying and vacuum hot pressing during the fabrication of titanium matrix composites / A.M. Baker, P.S. Grant, M.L. Jenkins // *Journal of Microscopy*. – 1999. – Vol. 196, no. 2. – P. 162–174.

48. Microstructure and Mechanical Properties of Ti6Al4V Alloy Modified and Reinforced by In Situ Ti5Si3/Ti Composite Ribbon Inoculants / Nuo Li [et al.] // *Metals*. – 2017. – Vol. 7, no. 7. – P. 267.

49. Titanium metal matrix composites: An overview / Muhammad D. Hayat [et al.] // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. – 2019. – Vol. 121. – P. 418–438.

50. Thomas M. P. Charpy impact behaviour of Sigma fibre reinforced titanium composites / M. P. Thomas // *Materials Science and Technology*. – 2000. – Vol. 16, no. 7-8. – P. 882–886.

51. Nanostructure evolution of reticular nano-TiB whiskers reinforced titanium matrix composite subjected to ultrasonic shot peening / Qi Zhang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – P. 169704.

52. Sumida M., Kondoh K. In-Situ synthesis of Ti matrix composite reinforced with dispersed Ti_5Si_3 particles via spark plasma sintering // *Materials Transactions*. – 2005. – Vol.46, No.10. – P. 2135-2141.

53. Kobayashi K., Nishio T Consolidation of Ti_5Si_3 dispersed Ti-based composites by pulsed current sintering // *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*. – 2005. – Vol.52, No.4. – P. 239-242.

54. Poletti C., Balog M., Schubert T. Production of titanium matrix composites reinforced with SiC particles // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V.68. – P. 2171-2177.

55. Frommeyer G., Rosenkranz R. Structures and properties of the refractory silicides Ti_5Si_3 and TiSi_2 and Ti-Si-(Al) eutectic alloys // *Metallic Materials with High Structural Efficiency*. – 2004. – V.146. – P. 287-308.

56. Improved mechanical properties in titanium matrix composites: Controllable TiBw distribution by thermal deformation process / Qichao Wei [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2023. – Vol. 35. – P. 106201.

57. Multilayered gradient titanium-matrix composites fabricated by multi-material laser powder bed fusion using metallized ceramic: Forming characteristics, microstructure evolution, and multifunctional properties / Rui Wang [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2023. – Vol. 62. – P. 103407.

58. Enhanced strength and ductility of nano-TiBw-reinforced titanium matrix composites fabricated by electron beam powder bed fusion using Ti6Al4V-TiBw composite powder / Deng Pan [et al.] // *Additive Manufacturing*. – 2022. – Vol. 50. – P. 102519.

59. TiBw reinforced titanium matrix composites fabricated by selective laser melting: Influence of energy density on microstructure and tribological performance / Xin Zhao [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 79, No. 7 (Part B). – P. 28920-28933.

60. Process induced multi-layered Titanium – Boron carbide composites via additive manufacturing / M. S. K. K. Y. Nartu [et al.] // Additive Manufacturing. – 2021. – Vol. 46. – P. 102156.

61. The α phase recrystallization mechanism and mechanical properties of a near- α titanium matrix composite / Zhuangzhuang Zheng [et al.] // Intermetallics. – 2022. – Vol. 147. – P. 107597.

62. Hybrid effect of TiBw and TiCp on tensile properties of in situ titanium matrix composites / L. Geng [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Vol. 463, No. 1-2. – P. 488–492.

63. Morsi K. Processing and properties of titanium–titanium boride (TiBw) matrix composites—a review / K. Morsi, V. V. Patel // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42, No. 6. – P. 2037–2047.

64. Dougherty T. Mechanical Properties and Microstructure of PM Ti-Si₃N₄ Discontinuous Fibre Composite. / T. Dougherty, Y. Xu, A. Hanizan // Cham: Springer International Publishing. – 2016. – P. 721-728.

65. Sivakumar G. Production and mechanical properties of nano SiC particle reinforced Ti–6Al–4V matrix composite / G. Sivakumar, V. Ananthi, S. Ramanathan // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2017. – Vol. 27, no. 1. – P. 82–90.

66. Synthesis and Characterization of Nano-sized Al₂O₃ Particle Reinforced ZA-27 Metal Matrix Composites / N. Shivakumar [et al.] // Procedia Materials Science. – 2015. – Vol. 10. – P. 159–167.

67. Munir K. S. Carbon Nanotube Reinforced Titanium Metal Matrix Composites Prepared by Powder Metallurgy—A Review / Khurram S. Munir, Peter Kingshott, Cuie Wen // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2014. – Vol. 40, no. 1. – P. 38–55.

68. Saito T. The automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composites / Takashi Saito // JOM. – 2004. – Vol. 56, no. 5. – P. 33–36.

69. In-situ preparation and formation of TiB/Ti-6Al-4V nanocomposite via laser additive manufacturing: Microstructure evolution and tribological behavior / Chao Cai [et al.] // Powder Technology. – 2019. – Vol. 342. – P. 73–84.

70. Microstructure evolution and mechanical properties of in-situ Ti6Al4V–TiB composites manufactured by selective laser melting / Zhiguang Zhou [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2021. – Vol. 207. – P. 108567.

71. Achieving near equiaxed α -Ti grains and significantly improved plasticity via heat treatment of TiB reinforced titanium matrix composite manufactured by selective laser melting / Hailiang Li [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 836. – P. 155344.

72. In Situ Synthesis of (TiC + Ti₃SiC₂ + Ti₅Si₃)/Ti6Al4V Composites with Tailored Two-scale Architecture / C. Liu [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2015. – Vol. 17, No. 7. – P. 933–941.

73. Биба, Є. Г. Формування структури та механічних властивостей конструкційних титанових сплавів під час активованого спікання порошків гідриду титану: дис. ...канд. тех.наук : 05.16.06 / Биба Євген Георгійович. – Київ, 2016. – 141 с.

74. Івасишин О. М. Виробництво титанових сплавів і деталей економічним методом порошкової металургії для широкомасштабного промислового використання / О. М. Івасишин // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1, № 2. – P. 44–57.

75. Froes F. H. Powder metallurgy of titanium alloys [Electronic resource] / F. H. Froes, D. Eylon // International Materials Reviews. – 1990. – Vol. 35, No. 1. – P. 162–184.

76. Powder Metallurgy Strategies to Improve Properties and Processing of Titanium Alloys: A Review / Alexandra Amherd Hidalgo [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2017. – Vol. 19, No. 6. – P. 1600743.

77. Powder metallurgy of titanium – past, present, and future / Zhigang Zak Fang [et al.] // International Materials Reviews. – 2017. – Vol. 63, No. 7. – P. 407–459.

78. Федорченко, И.М. Порошковая металлургия. Материалы, технология, области применения. Справочник. / И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский и др; под. ред. И.М. Федорченко. – Киев: Наук.думка, 1985. – 624 с.

79. Alizadeh A. Preparation and investigation of Al–4 wt % B₄C nanocomposite powders using mechanical milling / A. Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, H. R. Baharvandi // Bulletin of Materials Science. – 2011. – Vol. 34, No. 5. – P. 1039–1048.

80. Study of Al composites prepared by high-energy ball milling; Effect of processing conditions / J. M. Mendoza-Duarte [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 643. – P. S172–S177.

81. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique / L. B. Kong [et al.] // Progress in Materials Science. – 2008. – Vol. 53, No. 2. – P. 207–322.

82. In-situ TiC particle reinforced Ti–Al matrix composites: Powder preparation by mechanical alloying and Selective Laser Melting behavior / Dongdong Gu [et al.] // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, no. 22. – P. 9230–9240.

83. de Cortázar, M. G. Development of a new reinforced titanium alloy: Basic research and technological transfer for the Ti-6Al-4V/TiB material: thesis doctoral dissertation: 05.16.06 / de Cortázar Maider García. – Bordeaux I, 2006. – 169 p.

84. Recent development in the fabrication of metal matrix-particulate composites using powder metallurgy techniques / Y. B. Liu [et al.] // Journal of Materials Science. – 1994. – Vol. 29, No. 8. – P. 1999–2007.

85. Lario J. Evolution of the Microstructure and Mechanical Properties of a Ti35Nb2Sn Alloy Post-Processed by Hot Isostatic Pressing for Biomedical Applications / Joan Lario, Ángel Vicente, Vicente Amigó // Metals. – 2021. – Vol. 11, No. 7. – P. 1027.

86. An Overview of Powder Metallurgy (PM) Method for Porous Nickel Titanium Shape Memory Alloy (SMA) / Zulaila Abdullah [et al.] // Advanced Materials Research. – 2016. – Vol. 1133. – P. 269–274.

87. Hot die forming of compacted titanium powder / V. A. Pavlov [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1973. – Vol. 12, no. 8. – P. 615–618.

88. Production of P/M titanium materials by hot forging / A. P. Lyashenko [et al.] // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1984. – Vol. 23, no. 11. – P. 850–854.

89. Marin E. Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review / Elia Marin, Alex Lanzutti // Materials. – 2023. – Vol. 17, No. 1. – P. 114.

90. Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review / Lai-Chang Zhang [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2017. – Vol. 20, No. 5. – P. 1700842.

91. Munir K. Selective laser melting in biomedical manufacturing / K. Munir, A. Biesiekierski, C. Wen, Y. Li // Metallic biomaterials processing and medical device manufacturing. – 2020. – P. 235–269.

92. Microstructure and mechanical properties of open-cellular biomaterials prototypes for total knee replacement implants fabricated by electron beam melting / L. E. Murr [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2011. – Vol. 4, No. 7. – P. 1396–1411.

93. Microstructure and mechanical properties of open cellular Ti–6Al–4V prototypes fabricated by electron beam melting for biomedical applications / S. Zhao [et al.] // Materials Technology. – 2016. – P. 1–10.

94. Microstructure and Mechanical Performance of Ti–6Al–4V Lattice Structures Manufactured via Electron Beam Melting (EBM): A Review / Giuseppe Del Guercio [et al.] // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). – 2020. – Vol. 33, no. 2. – P. 183–203.

95. Reaction Sintering of titanium aluminides at different contact areas Ti/Al. / Leitner G., Damns M., Jaenicke-RopTer K. and others // Proc. of World Congress on Powder Metallurgy (France, 6-9 June 1994). - Paris: Les Editions de Physique Ulis, 1994. - Vol. II. - pp. 1229-1234.

96. Yang J.B. The preparation of TiAl-Based intermetallics from elemental 134 powders through a Two-Step pressureless sintering process. / Yang J.B., Hwang W.S. // J. of Mater. Eng. and Perform. - 1998. - v.7. - No3. - pp. 385-392.

97. Wang G. X. TiAl-Based alloys prepared by elemental powder metallurgy. / Wang G. X., Dahms M. // PMI. – 1992. - vol.24. - No 4. - pp. 219-225.

98. Bohm A. Investigation of swelling behavior of Ti-Al elemental powder mixtures during reaction sintering. / Bohm A., Kieback B // Z. Metallkd. – 1998. - Vol.89. - №2. - pp. 90-95.

99. Synthesis of Be₁₂Ti compound via arc melting or hot isostatic pressing / Ramil Gaisin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 818. – P. 152919.

100. Dorn C. K. A review of physical and mechanical properties of titanium beryllides with specific modern application of TiBe₁₂ / Christopher K. Dorn, Warren J. Haws, Edgar E. Vidal // Fusion Engineering and Design. – 2009. – Vol. 84, no. 2-6. – P. 319–322.

111. Manufacturing Technologies of Polymer Composites—A Review / Chenchen Wu [et al.] // Polymers. – 2023. – Vol. 15, no. 3. – P. 712.

112. Polymer composite materials: A comprehensive review / Rachid Hsissou [et al.] // Composite Structures. – 2021. – Vol. 262. – P. 113640.

113. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview / Farzana Hussain [et al.] // Journal of Composite Materials. – 2006. – Vol. 40, no. 17. – P. 1511–1575.

114. Sajan S. A review on polymer matrix composite materials and their applications / S. Sajan, D. Philip Selvaraj // Materials Today: Proceedings. – 2021.

115. Paluvai N. R. Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review / Nagarjuna Reddy Paluvai, Smita Mohanty, S. K. Nayak // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2014. – Vol. 53, no. 16. – P. 1723–1758.

116. Mohan P. A Critical Review: The Modification, Properties, and Applications of Epoxy Resins - / Pragyam Mohan // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2013. – Vol. 52, no. 2. – P. 107–125.

117. Pascault J.-P. Epoxy Polymers: New Materials and Innovations / Jean-Pierre Pascault, Roberto J. J. Williams. – [S. l.] : Wiley & Sons, Limited, John, 2010. – 387 p.

118. Basalt-Filled Epoxy Composite Materials [Electronic resource] / S. V. Ulegin [et al.] // International Polymer Science and Technology. – 2014. – Vol. 41, no. 5. – P. 57–60.

119. Kasgoz A. Rheological and mechanical properties of cycloolefin copolymer/organoclay nanocomposites / Alper Kasgoz, Dincer Akin, Ali Durmus // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2012. – Vol. 31, no. 20. – P. 1329–1341.

120. New approach to production of fiber reinforced polymer hybrid composites / Victor Beloshenko [et al.] // Composites Part B: Engineering. – 2017. – Vol. 112. – P. 22–30.

121. Букетов А.В. Властивості модифікованих ультразвуком епоксипластів / А.В. Букетов, П.Д. Стухляк, І.В. Чихіра. – Тернопіль: Крок, 2011. – 201 с.

122. Tribological properties of epoxy nanocomposites / L. Chang [et al.] // Wear. – 2005. – Vol. 258, no. 1-4. – P. 141–148.

123. Mechanical and tribological properties of glass–epoxy composites with and without graphite particulate filler / B. Suresha [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. – 2006. – Vol. 103, no. 4. – P. 2472–2480.

124. Analysis of Mechanical Behavior of Glass Fibre/ Al₂O₃-SiC Reinforced Polymer Composites / S. Rajesh [et al.] // Procedia Engineering. – 2014. – Vol. 97. – P. 598–606.

125. Rawat M. K. Effect of reinforcing micro sized aluminium oxide particles on mechanical properties of polymer based composite / Manish Kumar Rawat, Nitin

Kukreja, Sanjeev Kumar Gupta // Materials Today: Proceedings. – 2020. – Vol. 26. – P. 1306–1309.

126. Mechanical and tribological properties of TiC nano particles reinforced polymer matrix composites / A. Jayanthi [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2022.

127. Mohan N. Abrasive wear behaviour of hard powders filled glass fabric–epoxy hybrid composites / N. Mohan, S. Natarajan, S. P. KumareshBabu // Materials & Design. – 2011. – Vol. 32, no. 3. – P. 1704–1709.

128. Покращення експлуатаційних характеристик магістральних нафтоперекачуючих насосів / Є. Кальба [та ін.] // Наукові нотатки. – 2011. – № 31. – С. 139–142.

129. Букетов А. В. Епоксидні нанокompозити : монографія / А. В. Букетов, О. О. Сапронов, В. Л. Алексенко. – Херсон : ХДМА, 2015. – 184 с. ISBN 978-966-2245-27-1.

130. The Use of Complex Additives for the Formation of Corrosion- and Wear-Resistant Epoxy Composites / Andriy Buketov [et al.] // Advances in Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1–5.

131. Mechanical, tribological, and surface morphological studies on the effects of hybrid ilmenite and silicon dioxide fillers on glass fibre reinforced epoxy composites / K. P. Srinivasa Perumal [et al.] // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2023. – P. 106095.

132. Saito T. The automotive application of discontinuously reinforced TiB-Ti composites / Takashi Saito // JOM. – 2004. – Vol. 56, no. 5. – P. 33–36.

133. Materials properties handbook: Titanium alloys / ed. by W. Gerhard, B. Rodney, C. E. W. – Materials Park, OH : ASM International, 1994. – 1176 p.

134. Corrosion behavior of β titanium alloys for biomedical applications / M. Atapour [et al.] // Materials Science and Engineering: C. – 2011. – T. 31, № 5. – С. 885–891.

135. Hickman B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review / B. S. Hickman // *Journal of Materials Science*. – 1969. – Vol. 4, no. 6. – P. 554–563.

136. ω Transformation in cold-worked Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys with low body-centered cubic phase stability and its correlation with their elastic properties / M. Tane [et al.] // *Acta Materialia*. – 2013. – T. 61, № 1. – C. 139–150.

137. Influence of microstructure and alloying elements on corrosion behavior of Ti–13Nb–13Zr alloy / M. Geetha [et al.] // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46, no. 4. – P. 877–892.

138. T.M.T. Godfrey, P.S. Goodwin, C.M. Ward-Close. A review of recent progress in the production and mechanical properties of particulate titanium metal matrix composites // *Titanium 99: Science and technology, Proc. Of 9th World Conference on Ti (Sankt-Peterburg,Russia)*. CRISM Prometey. -2000 pp. 1868-1877.

139. Pearson W. B. A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys / W. B. Pearson, George H. Vineyard // *Physics Today*. – 1958. – Vol. 11, no. 9. – P. 36.

140. Creep of low-plastic heat-resistant materials in dending / Podrezov Yu. M. [et al.] // *Uspih materialoznavstva*. – 2023. – Vol. 2023, no. 6. – P. 58–74.

141. Development of Epoxy-Polyester Composite with Improved Thermophysical Properties for Restoration of Details of Sea and River Transport / A. Buketov [et al.] // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – P. 1–6.

142. Influence of the Ultrasonic Treatment on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites / A. V. Buketov [et al.] // *Materials Science*. – 2014. – Vol. 49, no. 5. – P. 696–702.

143. Demchenko V. L. Structure and Thermomechanical Properties of Systems Based on Epoxy Polymer, Metal Oxides, and Polyaniline / V. L. Demchenko, V. O. Vilens'kyi, V. I. Shtompel' // *Materials Science*. – 2014. – Vol. 50, no. 1. – P. 141–147.

144. Interaction of Ti–Al–V–Fe, Al–V–Fe, and Ti–Al–Mo–Fe Powder Master Alloys with Hydrogen / O. M. Ivasyshyn [et al.] // *Materials Science*. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 266–272.

145. Ivasishin O. M. The Impact of Diffusion on Synthesis of High-Strength Titanium Alloys from Elemental Powder Blends [Electronic resource] / Orest M. Ivasishin, Dmytro G. Savvakyn // *Key Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 436. – P. 113–121.

146. Barsoum M.W. Transient plastic phase processing of titanium – boron – carbon composites / M.W. Barsoum, B. Houngh // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – 76. – P. 1445 – 1451.

147. Microstructural Evolution during Transient Plastic Phase Processing of Titanium Carbide-Titanium Boride Composites / D. Brodtkin [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – 79. – P. 1945 – 1952.

148. Preparation of Ti_3SiC_2 / P. V. Istomin [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2006. – Vol. 42, no. 3. – P. 250–255.

149. Ceramic Matrix Composites Obtained by the Reactive Sintering of Boron Carbide with Intermetallic Compounds from the Ti-Si System / Dawid Kozień [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, no. 23. – P. 8657.

150. Atasoy A. Ti_3SiC_2 MAX Phase From TiC-Si-Ti Mixture / Ahmet Atasoy, Emre Saka // *Bilge International Journal of Science and Technology Research*. – 2018. – Vol. 2. – P. 25–31.

151. Скороход В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов / В. Скороход, Ю. Солонин, И. Уварова. – Київ : Наук. думка, 1990. – 248 с.

152. Еременко, В.Н. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы [Текст] : научное издание / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, И.А. Лавриненко. – Київ : Наук. думка, 1968. – 123 с.

153. Савуляк В. І. Синтез зносостійких композиційних матеріалів та поверхневих шарів з екзотермічних компонентів : монографія / В. І. Савуляк. – Вінниця : УНІВЕРСУМ-Вінниця, 2002. – 161 с.

154. Sola A. Boron-induced microstructural manipulation of titanium and titanium alloys in additive manufacturing / A. Sola, A. Trinchi // *Virtual and Physical Prototyping*. – 2023.

155. Wear properties of alloyed layers produced by laser surface alloying of pure titanium with B_4C and Ti mixed powders / Y. S. Tian [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40, no. 16. – P. 4387–4390.

156. Philosophical Transaction of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences // *Earth-Science Reviews*. – 1973. – Vol. 9, no. 4. – P. 389.

157. Structure of $(Ti,Zr)-Mn-V$ nonstoichiometric Laves phases and $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})(Mn_{0.75}V_{0.15}Ti_{0.1})_2D_{2.8}$ deuteride / S. V. Mitrokhin [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – Vol. 356-357. – P. 80–83.

158. Miracle D.B. Titanium Alloyed with Boron / D. B. Miracle, R. Srinivasan, J. S. Gunasekera // *Advanced Materials & Processes*. – 2006. – December. – pp. 41–43.

159. The Minerals, Metals, Materials Society / Edited by F. Froes, I. Caplan. // *Titanium'92, Science and Technology*. – 1993. – 2500 p.

160. Yolton C. F. Evaluation of a Discontinuously Reinforced Ti-6Al-4V Composite / C. F. Yolton, I. H. Moll. ; Edited by Froes F., Storer I.] // *Titanium'95: Science and Technology*. – 1995. – V.2. – pp. 2755–2761.

161. Development of High Elastic Modulus and High Strength Titanium Alloys / W. Xizhe, Z. Zhinai, H. Songxiao [et al.]; Edited by Froes F., Storer I.] // *Titanium'95: Science and Technology*. – 1995. – Vol. 2. – pp. 659–665.

162. Chandran, K.S.R. TiBw-Reinforced Ti Composites Processing, Properties, Application Prospects and Research Needs / K.S.R. Chandran, K.B. Panda, S.S.Sahay // *J. Miner. Met. Mater. Soc.* – 2004. – V. 56. – P. 42–48.

163. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*. 2001. Vol. 46, no. 1-2. P. 1–184.

164. Murty B. S., Ranganathan S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *International Materials Reviews*. 1998. Vol. 43, no. 3.

165. Mechanical properties of multicomponent titanium alloy [Electronic resource] / S. A. Firstov [et al.] // *Strength of Materials*. – 2010. – Vol. 42, no. 5. – P. 622–630.

166. Баглюк Г. А., Супрун О. В., Мамонова А. А. Особливості структуроутворення при термічному синтезі багатокomпонентних сполук із порошкових сумішей на основі системи $\text{TiH}_2\text{--Fe--Si--Mn--C(B}_4\text{C)}$ // *Наукові нотатки*. – 2017. – Вип. 58. – С. 27–35.

167. Mechanical and oxidation properties of Ti--xFe--ySi alloys / D. B. Lee, K. B. Park, H. W. Jeong, and S. E. Kim // *Mat. Sci. Eng. A*. – 2002. – A328, № 1–2. – P. 161–168.

168. Influence of the Mechanical Activation of Charge on the Structure and Phase Composition of Sintered Multicomponent Composites Based on Titanium / O. V. Baranovska et al. *Materials Science*. 2021. Vol. 57, no. 2. - P. 201–208.

169. Халаїмов А. В. Огляд особливостей технології виплавки висококремністого феросиліцію : кваліфікаційна робота бакалавра спеціальності 136 «Металургія» / наук. керівник О. С. Воденнікова. Запоріжжя : ЗНУ, 2023. 61 с.

170. Ti-Fe Phase Evolution and Equilibria Toward β -Ti Superalloys / P. O’Kelly [et al.] // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2023. – Т. 44, № 6. – С. 738–750.

171. Morsi K. The diversity of combustion synthesis processing: a review / K. Morsi // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 47, no. 1. – P. 68–92.

172. Гончарук Д. А. Реакционный термический синтез композитной губки из брикетированных порошковых смесей систем Fe--Ti--B--C / Д. А. Гончарук, Г. А.

Баглюк // Journal of Mechanical Engineering NTUU" Kyiv Polytechnic Institute. – 2011. – Т. 2, № 61. – С. 155–159.

173. Design of powder metallurgy titanium alloys and composites / Y. Liu [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – Vol. 418, no. 1-2. – P. 25–35.

174. Synthesis of Ti_3SiC_2 coatings onto SiC monoliths from molten salts / B. Chahhou [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, No. 13 – P. 5484-5492.

175. Thermodynamic Description of Ternary Fe-B-X Systems. Part 6: Fe-B-Ti / J. Miettinen [et al.] // Archives of Metallurgy and Materials // Archives of Metallurgy and Materials. – 2019. – Vol. 64, no. 4. – P. 1249–1255.

176. Microstructure and mechanical properties of GNPs and in-situ TiB hybrid reinforced Ti–6Al–4V matrix composites with 3D network architecture / Hao Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2022. – P. 143536.

177. Jin S. Atom Probe Tomography Analysis of TiC_x Powders Synthesized by SHS in Al/Fe/Cu–Ti–C Systems / Shenbao Jin, Haokai Su, Gang Sha // Materials. – 2019. – Vol. 12, no. 24. – P. 4095.

178. Modification of the α -Ti laths to near equiaxed α -Ti grains in as-sintered titanium and titanium alloys by a small addition of boron / Y. F. Yang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 579. – P. 553–557.

179. Microstructures analysis and quantitative strengthening evaluation of powder metallurgy Ti–Fe binary extruded alloys with $(\alpha+\beta)$ -dual-phase / Junko Umeda [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2021. – T. 803. – C. 140708.

180. Manogar B. Effect of Nb Addition on the Phase Stability, Microstructure, and Mechanical Properties of Powder Metallurgy Ti-5Fe-xNb Alloys / Balakrishnan Manogar, Fei Yang, Leandro Bolzoni // Metals. – 2022. – Vol. 12, no. 9. – P. 1528.

182. Campanelli L. C. High cycle fatigue and fracture behavior of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy with BASCA and double aging treatments / Leonardo Contri Campanelli, Paulo Sergio Carvalho Pereira da Silva, Claudemiro Bolfarini // Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Vol. 658. – P. 203–209.

183. Zyguła K., Wojtaszek M. The Design of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr Elemental Powders Mixture Processing / K. Zyguła, M. Wojtaszek // Archives of Metallurgy and Materials. – 2023. – Vol. 65, no. 1. – P. 283–289.

184. Precipitation processes in the Beta-Titanium alloy Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr / James Coakley [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 646. – P. 946–953.

185. Microstructure and Mechanical Properties of In Situ TiB/TiC Particle-Reinforced Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr Composites Synthesized by Spark Plasma Sintering / Steffen Grützner [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – Vol. 49, no. 11. – P. 5671–5682.

186. Liu Z. Research Progress on the Creep Resistance of High-Temperature Titanium Alloys: A Review / Zhuomeng Liu, Shewei Xin, Yongqing Zhao // Metals. – 2023. – Vol. 13, no. 12. – P. 1975.

187. Ma Z. Y. In-situ Ti-TiB metal–matrix composite prepared by a reactive pressing process / Z. Y. Ma, S. C. Tjong, L. Gen // Scripta Materialia. – 2000. – Vol. 42, no. 4. – P. 367–373.

188. Dong H. Surface Engineering of Light Alloys: Aluminium, Magnesium and Titanium Alloys / Hanshan Dong. – [S. l.] : Elsevier Science & Technology, 2010.

189. Barry Waterhouse R. Titanium and tribology / R. Barry Waterhouse, M. Henry Wharton // Industrial Lubrication and Tribology. – 1974. – Vol. 26, no. 2. – P. 56–59.

190. Wear and Friction Coefficient of Particle Reinforced Ti-Alloys / C. Poletti [et al.] // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2004. – Vol. 35, no. 10-11. – P. 741–749.

191. Evaluation on tribological characteristics of (TiC+TiB)/Ti–6Al–4V composite in the range from 25 °C to 600 °C / Bowen Zheng [et al.] // Wear. – 2020. – Vol. 450-451. – P. 203256.

192. Friction and wear behavior of titanium matrix (TiB+TiC) composites / I. Y. Kim [et al.] // Wear. – 2011. – Vol. 271, no. 9-10.

193. Голотенко С. Фізико-механічні властивості захисних полімеркомпозитних покриттів, наповнених дисперсними наповнювачами, що підлягали обробці зовнішніми фізичними полями / Голотенко С. // Вісник ТНТУ. — 2010. — Том 15. — № 3. — С. 23-29.

194. Rani G. E. Quantitative assessment of particle dispersion in polymeric composites and its effect on mechanical properties / Rani G. E. [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol. 19. – P.1836-1845.

195. Turcsányi B. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers / B. Turcsányi, B. Pukánszky, F. Tüdös // Journal of Materials Science Letters. – 1988. – Vol. 7, no. 2. – P. 160–162.

196. Dai H.-L. A novel method for prediction of tensile strength of spherical particle-filled polymer composites with strong adhesion / Hong-Liang Dai, Chao Mei, Yan-Ni Rao // Polymer Engineering & Science. – 2016. – Vol. 57, no. 2. – P. 137–143.

197. Effect of Particulate Ti–Al–TiC Reinforcements on the Mechanical Properties of Epoxy Polymer Composites / A. V. Buketov [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2023.

198. Савчук П. П. Наукові і технологічні основи створення та керованого функціонування епоксидних композитів з різним ступенем наповнення : дис. ... докт. тех.наук : 05.02.01 / Савчук Петро Петрович – Київ, 2010. – 320 с.

199. Сапронова А.В. Закономірності впливу неорганічних хімічних компонентів на властивості епоксидних захисних покриттів: дис. ... канд. тех.наук : 05.02.01 / Сапронова Анна Вікторівна – Херсон, 2021. – 188 с.

200. Вплив дисперсності наповнювача на адгезійну міцність та залишкові напруження в епоксикомпозитах / А.В. Букетов, В.М. Красенький // Фізико-хімічна механіка матеріалів. — 2012. — Т. 48, № 4. — С. 93-103.

201. The Effect of Metal Filler on the Mechanical Performance of Epoxy Resin Composites / K. Bhavith [et al.] // Engineering Proceedings. – 2023. – Vol. 59, no. 1.

202. Стухляк П. Д. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями / Стухляк П. Д., Букетов А. В., Добротвор І. Г. – Тернопіль: Збруч, 2008. – 208 с.

203. Mechano-Synthesized Orthoferrite Starting from Wüstite Assisted by SPS / Claudia Alicia Cortés-Escobedo [et al.] // *Advances in Materials Physics and Chemistry*. – 2014. – Vol. 04, no. 03. – P. 43–49.

204. Influence of deformation process in material at multiple cracking and fragmentation of nanocoating / P. O. Maruschak [et al.] // *Theoretical and applied fracture mechanics*. – 2012. – № 57. – P. 43–48.

205. Enhanced tribological properties of epoxy-based lubricating coatings using carbon nanotubes-ZnS hybrid / Xiang Li [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 344. – P. 154–162.

206. Kurdi A. Tribological behaviour of high performance polymers and polymer composites at elevated temperature / Abdulaziz Kurdi, Wen Hao Kan, Li Chang // *Tribology International*. – 2019. – Vol. 130. – P. 94–105.

207. Chen B. Comparative investigation on the tribological behaviors of CF/PEEK composites under sea water lubrication / Beibei Chen, Jianzhang Wang, Fengyuan Yan // *Tribology International*. – 2012. – Vol. 52. – P. 170–177.

208. Al-Turaif H. A. Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin / Hamad A. Al-Turaif // *Progress in Organic Coatings*. – 2010. – Vol. 69, no. 3. – P. 241–246.

209. Tribological studies of polymer based ceramic–metal composites processed at ambient temperature / K. Gopala Krishna [et al.] // *Wear*. – 2009. – Vol. 266, no. 7–8. – P. 878–883.

210. Friedrich K. Polymer composites for tribological applications / K. Friedrich // *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. – 2018. – Vol. 1, no. 1. – P. 3–39.

211. Tribological Properties of the Epoxy Composites Filled with Dispersed Particles and Thermoplastics / A. V. Buketov [et al.] // Materials Science. – 2016. – Vol. 52, no. 1. – P. 25–32.

212. Xing X. S. Wear behavior of epoxy matrix composites filled with uniform sized sub-micron spherical silica particles / X. S. Xing, R. K. Y. Li // Wear. – 2004. – Vol. 256, no. 1-2. – P. 21–26.

213. Durand J. M. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites / J. M. Durand, M. Vardavoulias, M. Jeandin // Wear. – 1995. – Vol. 181-183. – P. 833–839.

214. Aldousiri B. A Review on Tribological Behaviour of Polymeric Composites and Future Reinforcements / B. Aldousiri, A. Shalwan, C. W. Chin // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Vol. 2013. – P. 1–8.

215. Friedrich K. Wear of polymer composites / K. Friedrich, R. Reinicke, Z. Zhang // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. – 2002. – Vol. 216, no. 6. – P. 415–426.

216. Сапронов О. О. Наукові засади спрямованого керування структуроутворенням, фізико-механічними і експлуатаційними властивостями покриттів з епоксикомпозитів для захисту технологічного устаткування водного транспорту: дис. ...докт. тех.наук : 05.02.01 / Сапронов Олександр Олександрович. – Херсон, 2020. – 471 с.

217. Buketov A. Enhancing performance characteristics of equipment of sea and river transport by using epoxy composites / A. Buketov, P. Maruschak, O. Sapronov, D. Zinchenko, V. Yatsyuk, S. Panin // Transport – 2016. – Vol. – 31(3). – P. 333-342.

218. The Investigation of Tribological Properties of Epoxy-Polyether Composite Materials for Using in the Friction Units of Means of Sea Transport [Electronic resource] / M. Brailo [et al.] // Materials Performance and Characterization. – 2018. – Vol. 7, no. 1. – P. 20170161.

219. The formulation of epoxy-polyester matrix with improved physical and mechanical properties for restoration of means of sea and river transport [Electronic

resource] / A. V. Buketov [et al.] // Journal of Marine Engineering & Technology. – 2018. – Vol. 19, no. 3. – P. 109–114.

220. Akimov A.V. Development of polymer composites with improved thermophysical properties for shipbuilding and ship repair / A.V. Akimov, A.V.Buketov, O.O. Sapronov, M.V. Brailo, S.V. Yakushchenko, S.A. Smetankin // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – Vol. 10. – № 2. – 2019. – pp. 117-134.

ДОДАТОК А

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор ІПМ НАНУ

член-кореспондент НАН України

Г.А. Баглюк



22 лютого 2025 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор

ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор»

Є.О. Сахненко



22 лютого 2025 р.

АКТ

використання результатів дисертаційної роботи О.В. Барановської

«Особливості структуроутворення та властивості спечених металоматричних композитів та епоксіполімерів з дисперсним наповнювачем на основі системи Ti-Fe-Si-Mn-C(B)»

Даним актом засвідчується, що в умовах ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор» були проведені порівняльні випробування сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 для перекачування високов'язких середовищ. Випробуванням піддавалися сидла серійного виробництва, виготовлені із хромокремнистої сталі 40X10C2M, та виготовлені методом порошкової металургії титаноматричні композити (експериментальні зразки).

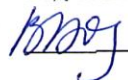
З використанням розробленої технології було виготовлено дослідно-промислову партію сідел клапанів. В результаті порівняльних випробувань було встановлено, що після 400 год. експлуатації інтенсивність зносу сідел клапанів, виготовлених із титаноматричного композиту у 1,48 разів менша порівняно із сидлами клапанів насосів серійного виробництва із хромокремнистої сталі 40X10C2M.

За результатами порівняльних випробувань на підприємстві ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор» проводяться роботи з підготовки серійного виробництва сідел клапанів насосів НМШ 5/25-2,5/6 з порошкового титаноматричного композиту за технологією, розробленою при виконанні дисертаційної роботи н.с. відділу № 36 Барановської О.В.

Від ІПМ НАНУ:

н.с. О.В. Барановська

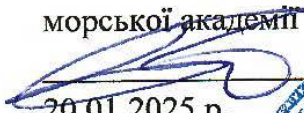
Від ТОВ «Інтер-Контакт-Пріор»



О.С. Богатов

ДОДАТОК Б

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної
роботи Херсонської державної
морської академії

 Андрій БЕНЬ
20.01.2025 р.


АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

результатів кандидатської дисертації О. В. Барановської
«Особливості структуроутворення та властивості спечених металоматричних
композитів та епоксіполімерів з дисперсним наповнювачем на основі системи
Ti-Fe-Si-Mn-C(B)»

Даним актом підтверджується, що наукові розробки наукового співробітника відділу «Зносостійких та корозійностійких порошкових конструкційних матеріалів» № 36 ІІМ НАН України Барановської Оксани Валеріївни викладені у її дисертаційній роботі, впроваджено при складанні навчально-методичного комплексу дисципліни «Технологія матеріалів», яка викладається для аспірантів I року навчання (очної форми) спеціальності 132 «Матеріалознавство». Дисципліна викладається на кафедрі транспортних технологій і судноремонту Херсонської державної морської академії. При розробці лекційного та практичного курсів було використано: технологію синтезу порошкових лігатур, а також технологію формування модифікованих дисперсними багатокомпонентним наповнювачами епоксикомпозитних матеріалів і покриттів на їх основі; методи покращення адгезійних, механічних, триботехнічних властивостей матеріалів. Застосування зазначених технологій дозволило аспірантам I року, очної форми навчання, спеціальності 132 Матеріалознавство, отримати необхідні знання, вміння та навички з основ формування модифікованих епоксикомпозитних покриттів функціонального призначення.

Лауреат державної премії України,
завідувач кафедри транспортних
технологій і судноремонту,
д.т.н., професор



Андрій БУКЕТОВ

Декан факультету суднової енергетики
к.т.н., доцент



Олександр АКИМОВ

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у виданнях, які індексуються у міжнародних наукометричних базах даних:

1. Bagliuk G.A., **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Mamonova A.A. The Influence of Synthesis Temperature on the Phase Composition and Structure of Ternary Compounds Produced from TiH_2 –Si–C Powder Mixtures // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2019. - Vol. 58, № 1-2, P.1–6. <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00040-9>. *Особистий внесок здобувача:* виконано підготовку порошкових сумішей та оптимізацію параметрів синтезу з урахуванням вибраних температурних режимів. Проведено експериментальні дослідження фазового складу та мікроструктури отриманих зразків.

2. **Baranovska O.V.**, Bykov O.I., Bagliuk G.A., Kyrlyuk S.F. Influence of the Mechanical Activation of Charge on the Structure and Phase Composition of Sintered Multicomponent Composites Based on Titanium // Materials Science. – 2021. – Vol. 57, № 2. – P. 201-208. <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00532-3>. *Особистий внесок здобувача:* виконано підготовку порошкових матеріалів, розроблено експериментальні методики та проведено дослідження фазового складу і структури спечених зразків. Здійснено аналіз отриманих експериментальних результатів та їх інтерпретацію.

3. Baglyuk G.A., **Baranovska O.V.**, Buketov A.V., Saprionov O.O., Smetankin S.O., Bykov O.M. and Baranovskyi D.I. Physicomechanical properties and structure of multicomponent titanium-matrix-base alloy dispersion epoxy composites // Strength of Materials. – 2023. - Vol. 55, No. 3 – P. 534-543. <https://doi.org/10.1007/s11223-023-00546-z>. *Особистий внесок здобувача:* проведено підготовку дисперсних багатокомпонентних порошків. Проведено експериментальні дослідження фізико-механічних властивостей і структури отриманих композитів. Виконано аналіз та інтерпретацію отриманих результатів.

4. **Baranovska O.V.**, Bagliuk G.A., Buketov A.V., Saprionov O.O., Baranovskyi D.I. The Influence of the Dispersed Filler of the Ti–Fe–Si–C System on the Physicomechanical Properties and Structure of Epoxy Composites // Materials Science. – 2024. - Vol. 59, No. 5

– Р. 608–615. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00817-3>. *Особистий внесок здобувача*: проведено підготовку дисперсних багатокомпонентних наповнювачів, аналіз результатів дослідження механічних властивостей композитів залежно від вмісту дисперсного наповнювача.

5. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Buketov A., Sapronov O., Baranovskyi D. Exploration of Titanium-Based Fine-Particle Additive Influence on Cohesive and Adhesive Strength Enhancement in Epoxy-Polymer Composites // Physics and Chemistry of Solid State. – 2024. – Vol. 25, No.3. – Р. 453–460. <https://doi.org/10.15330/pcss.25.3.453-460>. *Особистий внесок здобувача*: дослідження адгезійних та когезійних властивостей композитів залежно від вмісту модифікатора і обґрунтування результатів експерименту.

Публікації у інших іноземних наукових виданнях та фахових виданнях України:

6. Bagliuk G.A., **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Mamonova A.A. The Influence of the Synthesis Temperature on Phase Composition and Structure of Ternary Compounds Obtained from the Powder Mixture of the TiH_2 -Al-C System // Physics and Chemistry of Solid State. - 2017. - Vol. 18, № 4. – р. 438-443. <https://doi.org/10.15330/pcss.18.4.443>. *Особистий внесок здобувача*: проведено підготовку вихідних порошкових складів для синтезу матеріалів, проведено дослідження впливу температури на мікроструктуру та фазового складу.

7. **Супрун О. В. (Барановська О.В.)** Особливості фазоутворення при термічному синтезі композитів типу МАХ-фаз, отриманих із порошкових сумішей на основі систем TiH_2 -Al-C та TiH_2 -Si-C / О.В. Супрун, Г.А. Баглюк // Кераміка: наука і життя. – 2017. – 4 (37). – С. 16-24. <https://doi.org/10.26909/csl.4.2017.3>. *Особистий внесок здобувача*: вивчення структури, хімічного, фазового складу, аналіз мікроструктури та дифрактограми, обробка результатів.

8. Г.А. Баглюк, **О.В. Супрун (Барановська О.В.)**, А.А. Мамонова. Особливості структуроутворення при термічному синтезі багатокомпонентних сполук із порошкових сумішей на основі системи TiH_2 -Fe-Si-Mn-C(B_4C) // Наукові нотатки. – 2017. – №58. – С. 27–35. *Особистий внесок здобувача*: дослідження фазового складу і структури багатокомпонентних сполук синтезованих із порошкових сумішей.

9. **Suprun O. (Baranovska O.)**, Bagliuk G., Shirokov O. Features of the phase and structure formation of multi-component compounds on the basis of $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-Mn}$ system with different content of B_4C // Наукові нотатки. – 2019. – №66. – С. 344–350. *Особистий внесок здобувача*: дослідження впливу кількості B_4C на формування структури та фазового складу багатокомпонентного композиту.

10. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Bykov O., Hrypachevsky O., Talash V., Rudenko Yu., Baranovskyi D. The Influence of Electrochemical Corrosion on the Structure and Phase Composition of a Sintered Multicomponent Titanium-Based Composite in a 3% NaCl Solution // Machines. Technologies. Materials. – 2023. – Vol. 17, Issue 2 – P. 90-92. *Особистий внесок здобувача*: проведено експериментальні дослідження змін структури та фазового складу композиту після впливу корозійного середовища у розчині 3% NaCl. Здійснено аналіз отриманих результатів.

11. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Sudavtsova V., Romanova L. Thermodynamic properties of melts of binary and ternary systems containing Fe, Mn, Si or Ti // Machines. Technologies. Materials. – 2024. – Vol. 18, Issue 6 – P. 207-209. *Особистий внесок здобувача*: побудова графіків, аналіз отриманих результатів і їх узагальнення.

12. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Olifan O., Korichev S., Sytnyk Ya., Ahanov A. Structural and phase transformations in titanium alloys induced by ferrosilicon alloying // BOHR International Journal of Material Sciences and Engineering. – 2024. - Vol. 1, No. 2, pp. 1–7. <https://doi.org/10.54646/bjmse.2024.10>. *Особистий внесок здобувача*: вивчення структури, хімічного, фазового складу, аналіз мікроструктури та дифрактограми, обробка результатів.

13. Судавацова В.С., Романова Л.О., **Барановська О.В.**, Баглюк Г.А. Термодинамічні властивості розплавів подвійних і потрійних систем, що містять Fe, Mn, Si, Ti або C // Наукові нотатки. – 2024. – №78. – С. 43-50. <https://doi.org/10.36910/775.24153966.2024.78.6>. *Особистий внесок здобувача*: проведено моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Ti-Fe-Mn-Si-C.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

14. **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Baglyuk G.A., Mamonova A.A. Features of Structure Formation in TiH_2 - FeSiMn - $\text{C/B}_4\text{C}$ Titanium Matrix Composite after Thermal

Synthesis // XIII International Conference «Strategy of Quality in Industry and Education» (June 5-8, 2017) Varna, Bulgaria, PP. – 157-162. *Особистий внесок здобувача:* дослідження умов отримання титаноматричних зносостійких матеріалів, вивчення температури термічного синтезу на мікроструктуру і фазовий склад композиту.

15. **Suprun O.V. (Baranovska O.V.)**, Baglyuk G.A. Features of structure formation after thermal synthesis of composite materials based on $\text{TiH}_2\text{-Si-C}$ system // 6th International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (May 22-24, 2018), Kyiv, Ukraine – P. 72. *Особистий внесок здобувача:* дослідження особливостей структуроутворення композитних матеріалів після термічного синтезу.

16. **Baranovska O.**, Bagliuk G., Talash V. Electrochemical and corrosion properties of the Multi-Component Composite of the $\text{TiH}_2\text{-FeSiMn-B}_4\text{C}$ system // XV International Conference Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials “CORROSION-2020” (the 461st event of the European Federation of Corrosion) PROGRAM October 15–16, 2020 Lviv, Ukraine, PP. – 37. *Особистий внесок здобувача:* проведено підготовку зразків для дослідження корозійної стійкості матеріалів у розчині 3% NaCl, побудова графіків, аналіз даних.

17. **Baranovska O.** Features of Phase Formation of a Sintered Multicomponent Composite from a Powder Mixture Based on the $\text{TiH}_2\text{-Fe-Si-C}$ System // All-Ukrainian scientific and Technical Conference «НАУКА І МЕТАЛУРГІЯ». Conference organizers: Iron and Steel Institute of Z.I. Nekrasov of National Academy of Sciences of Ukraine, 22-24 November, Dnipro. – 2022. – P. 45. *Особистий внесок здобувача:* підготовка сумішей шихт для отримання композитів, дослідження оптимальних умов отримання композитів на основі гідриду титану, дослідження впливу температури спікання на зміну структури і фазового складу композитів.

18. Bagliuk G., **Baranovska O.**, Buketov A., Saponov O., Bykov O. Influence of The Dispersed Filler on the Physical and Mechanical Properties of The Epoxy Composite // 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023 October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine, P. - 46. *Особистий внесок здобувача:* формування дисперсних наповнювачів, побудова графіків, виконано оцінку впливу дисперсного наповнювача на фізико-механічні властивості епоксидних композитів.

19. **Барановська О.В.**, Судацова, В.С., Баглюк Г.А. Моделирование термодинамических vlastivostey расплавов системы Fe-Mn-Si // Збірник тез конференції

молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання – 2024» з міжнародною участю, Київ, 4 квітня 2024 року, Україна. – С. 29-30. *Особистий внесок здобувача:* проведено моделювання термодинамічних властивостей розплавів системи Fe-Mn-Si.

20. **Baranovska O.**, Romanova L., Sudavtsova V., Bagliuk G. Interaction Energy in the Melts of the Fe-Mn-Si-C-Ti System // IXth INTERNATIONAL SAMSONOV CONFERENCE “MATERIALS SCIENCE OF REFRACTORY COMPOUNDS” May 27-30, 2024, Kyiv, Ukraine, P. – 49. *Особистий внесок здобувача:* Виконано розрахунки енергії взаємодії в розплавах системи Fe-Mn-Si-C-Ti, побудова графіків.

Патенти:

21. Патент України на корисну модель UA 129662, C22C 33/02, C22C 14/00, C22C 38/54. Зносостійкий композиційний матеріал / **О.В. Супрун (О.В. Барановська)**, Г.А. ОБаглюк. - № у 2018 04189; заявл. 17.04.2018; опубл. 12.11.2018. – Бюл. № 21. *Особистий внесок здобувача:* створення зносостійкого композиційного матеріалу методом порошкової металургії, дослідження мікроструктури та фізико-механічних властивостей отриманого матеріалу.

22. Патент України на корисну модель UA 152763, C09D 4/00, C08L 63/00. Спосіб одержання наповненої епоксидної композиції з поліпшеною теплостійкістю / А.В. Букетов, А.Г. Кулініч, В.М. Гусєв, Г.А. Баглюк, **О.В. Барановська**, В.Л. Алексєнко, В.І. Палагній. - № у 2022 00160; заявл. 17.01.2022; опубл. 13.04.2023. – Бюл. № 15. *Особистий внесок здобувача:* дослідження впливу вмісту модифікатора на теплостійкість епоксикомпозиту.