

# ВПЛИВ ШВИДКОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ Ti–TiB

Д.О. Ремізов, Ю.І. Богомол, П.І. Лобода

НТУУ «КПІ імені Ігоря Сікорського». 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37. E-mail: decan@iff.kpi.ua

Досліджено кінетику процесу спрямованої кристалізації евтектичного сплаву системи Ti–TiB в умовах безтигельної зонної плавки порошкових пресовок. Доведено, що збільшення швидкості кристалізації сплаву від 1 до 4 мм/хв призводить до збільшення кількості витягнутих переважно в напрямку кристалізації включень із TiB в 2,0...2,5 рази, що задовільно узгоджується з впливом дефузійного перенесення маси в розплаві перед фронтом кристалізації. Збільшення температурного градієнту в кристалі евтектичного сплаву приблизно в два рази впливає на зменшення розмірів та збільшення кількості включень в 40 і більше разів. Інтегральною характеристикою властивостей спрямовано закристалізованого сплаву може виступати величина твердості, виміряна методом Вікерса при навантаженнях на індентер більше 3 Н. Бібліогр. 6, табл. 2, рис. 9.

*Ключові слова:* кристал; безтигельна зонна плавка; титан; сплав; структура; диборид; сплав титану

Під час кристалізації зливка діаметром 100 мм із сплаву Ti–TiB в умовах електронно-променевого нагрівання показано [1], що теплові умови і, перш за все, температура розплаву переважно впливають на розмір і кількість включень та однорідність їх розподілу по об'єму кристала. Значна кількість включень в прошарках зливка, що прилягають до кристалізатора, обумовлена як більшими швидкістю, так і температурним градієнтом як в кристалі, так і в розплаві. Зонна плавка дозволяє досить просто регулювати швидкість кристалізації шляхом пересування індуктора або іншого джерела нагрівання зони розплаву вздовж вихідної заготовки [2–6]. Тому для з'ясування впливу швидкості кристалізації розплаву евтектичного квазібінарного сплаву на кількість, морфологію та однорідність розподілу включень бориду титану досліджували кінетику процесу кристалізації розплаву в умовах зонної плавки порошкових матеріалів.

**Матеріали та методика досліджень.** В якості вихідних матеріалів використовували порошки титану з середнім розміром частинок 1 мкм та дибориду титану — 5 мкм. Вихідні матеріали, взяті у кількостях, які відповідають евтектичному складу сплаву Ti–TiB діаграми стану Ti–B (94,7 % Ti і 5,3 % TiB<sub>2</sub>), замішували шляхом протирання через сито і пресували у довгомірні заготовки діаметром 10 мм і довжиною 144 мм на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі. Пресуванням до упору виготовляли заготовки з середньою пористістю 40...45 %.

Сушку використовували для видалення вологи з заготовок, а також підвищення їх міцності за рахунок полімеризації пластифікатора. Сушку стержнів проводили у вакуумній сушильній шафі

марки СНВС-80/350 при температурі 100 °С та вакуумі 10<sup>-3</sup> Па протягом 10-ти годин.

**Безтигельна зонна плавка (БЗП).** Вирощування кристалів проводили в індукційній високо-частотній установці «Кристал 206» у кільцевому індукторі. Циліндричні пресовки закріплюються в робочій камері пічного блоку установки в затискач нижнього рухомого штоку, а в аналогічний затискач верхнього рухомого штоку — затравку.

Після закріплення стержня камеру герметизували і вакуумували до 10<sup>-3</sup> Па. Плавлення проводили в атмосфері інертного газу з надлишковим тиском 10<sup>5</sup> Па.

Випаровування домішок і самого розплавленого матеріалу може привести до спалахування розрядів у камері. Для перешкодження цього камера заповнюється He.

Після появи розплавленої зони пресовку з затравкою переміщали відносно індуктора зі швидкістю 1...4 мм/хв. (рис. 1). Температуру розплаву та кристалу контролювали за допомогою пірометра «Промінь».

Після БЗП спрямовано закристалізований композит Ti–TiB<sub>2</sub> розрізали на електроерозійному станку вздовж та впоперек і готували шліфи площин поперечного та повздовжнього перетинів.

**Результати досліджень.** Хімічний склад кристала сплаву Ti–TiB контролювали рентгенофлюорисцентним методом на приладі «EXPERT 3L» (табл. 1). Вміст основної маси домішок в кристалі евтектичного сплаву суттєво не змінюється в залежності від швидкості кристалізації. Найбільші зміни спостерігаються тільки у вмісті заліза, що обумовлено достатньо великим його вмістом у вихідній титановій губці, що застосову-

Ю.І. Богомол — <https://orcid.org/0000-0001-6633-0078>, П.І. Лобода — <https://orcid.org/0000-0003-2012-108>

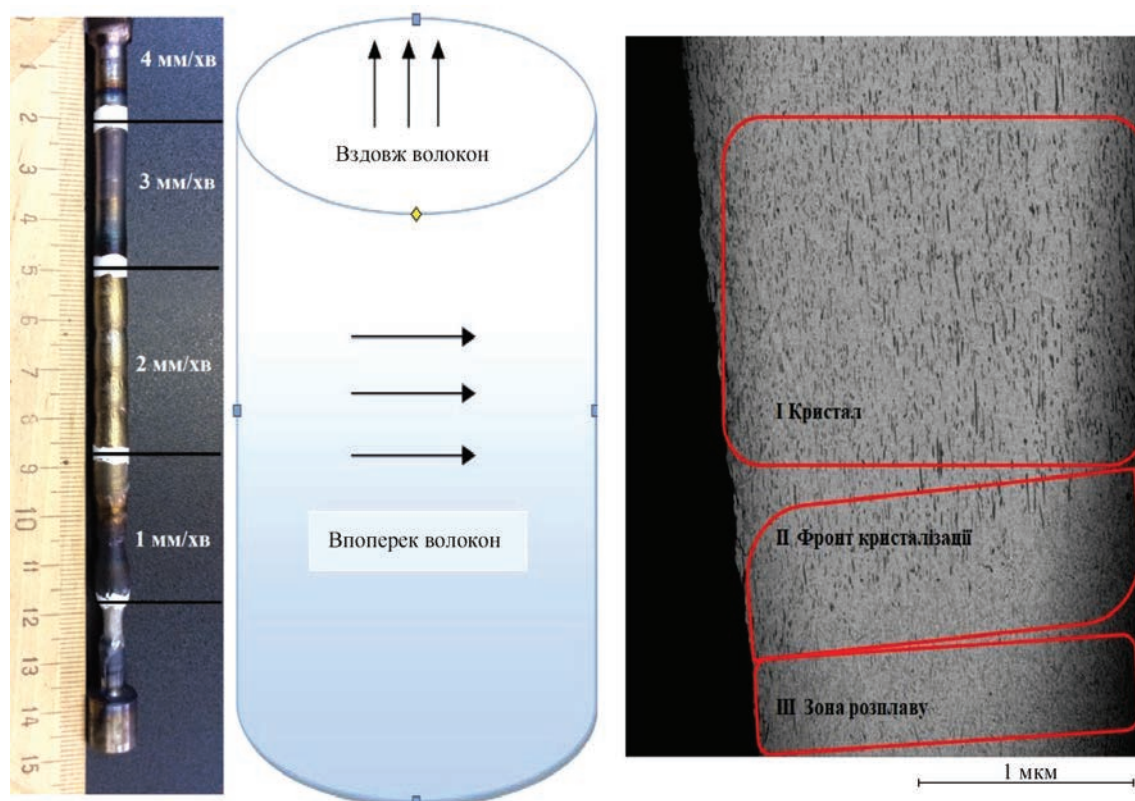


Рис. 1. Вплив швидкості кристалізації в умовах зонної плавки порошкової заготовки на форму і розміри кристала сплаву Тi–TiB (а) та мікроструктуру зони розплаву, що рухалась зі швидкістю 4 мм /хв (б)

валась для виготовлення сплаву, а також сегрегаційними ефектами на фронті росту евтектичного сплаву. Домішки заліза відтісняються в розплав і накопичуються в зоні розплаву та переходять в кристал в більших кількостях по мірі збільшення швидкості кристалізації та збільшення доли перекристалізованої заготовки. Аналогічно дещо збільшується і вміст кремнію, нікелю та хрому.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2) титанова матриця композиційного матеріалу складається переважно з фази  $\alpha$ -титану, причому по мірі збільшення швидкості кристалізації області когерентного розсіювання як  $\alpha$ -титану, так і фази бориду титану зменшуються, що добре узгоджується з даними кількісної металографії.

Як показано на рис. 1, а, розмір кристала евтектичного сплаву Ti–TiB практично не змінюється по мірі збільшення швидкості кристалізації.

Оскільки фронт кристалізації (рис. 1, б) практично зберігається плоским, то можна стверджувати, що відведення теплоти кристалізації і формування температурного градієнту в кристалі відбувається переважно за рахунок теплопровідності кристалу. Незначне викривлення площини фронту кристалізації в бік розплаву на поверхні кристалу свідчить про збільшення тепловідведення через бокову поверхню, що призводить до формування прошарку з більш дрібними включеннями темної за кольором фази, яка за даними мікрорентгеноспектрального аналізу відповідає складу монобориду титану [1].

Боридні включення як в поверхневому прошарку кристала, так і в центральній його частині переважно витягнуті вздовж напрямку росту кристала. Але в мікрооб'ємах спостерігається дещо більша розорієнтація. Причому в центральній області розорієнтація в мікрооб'ємах більша ніж в прошарку на поверхні.

Таблиця 1. Вплив швидкості кристалізації на вміст домішок в кристалі евтектичного сплаву Ti–TiB, мас. %

Швидкість кристалізації, мм/хв	Mo	Zr	Si	Fe	Cr	S	Ni	Cu	Zn	Nb	Pb	Ti
1	0,010	0,008	0,066	0,093	–	0,020	0,02	0,020	0,009	0,030	0,016	99,708
2	0,010	0,009	0,067	0,302	–	0,043	0,10	0,007	0,007	0,037	0,029	99,389
3	0,014	0,008	0,079	0,219	0,076	–	0,059	0,009	0,008	0,035	0,021	99,473
4	0,010	0,008	0,097	0,230	0,085	0,03	0,073	–	–	0,038	0,083	99,348
Ti-90	–	0,004	0,008	0,05	–	–	0,035	–	–	0,003	–	99,9
TiB <sub>2</sub>	0,155	0,496	0,124	0,324	0,181	–	–	–	–	0,03	–	99,486

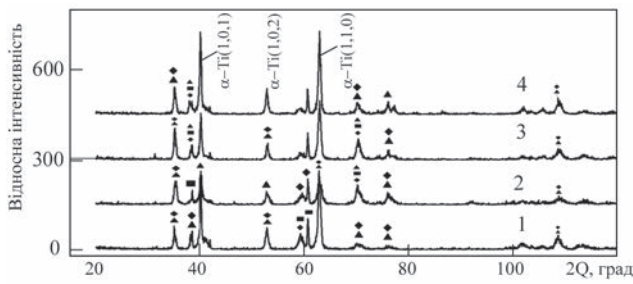


Рис. 2. Рентгенограма сплаву Ti–TiB після БЗП при швидкості кристалізації, мм/хв: 1; 2; 3; 4; (▲ — α-Ti; ■ — β-Ti; ◆ — TiB)

Це може бути пов’язано з тим, що фронт матричної фази із титану під час кристалізації має виступи і впадини (рис. 1, б, II), які призводять до зародження боридних включень на поверхнях, розташованих під кутом до напрямку кристалізації і повздовжньої вісі кристалу, а також зі зміною концентрації атомів бору в розплаві поблизу впадин і виступів на фронті кристалізації. При цьому розмір включень в кристалі (рис. 1, б, I) значно більший ніж в закристалізованій під час швидкого охолодження зоні розплаву (рис. 1, б, III), що може бути свідченням того, що включення із бориду титану виступають над поверхнею фронту кристалізації і збільшують свій поперечний розмір внаслідок перенесення атомів бору вздовж фронту кристалізації як внаслідок дифузії, так і конвективного перемішування розплаву.

Аналіз мікроструктури кристала сплаву в поперечному до напрямку вирощування перетинів свідчить про те, що по мірі зростання швидкості кристалізації в поверхневому прошарку формуються більш дрібні включення із бориду титану ніж в центральній частині кристала (рис. 3). При цьому по мірі збільшення швидкості кристалізації збільшується витягнутість включень бориду титану по всьому об’єму кристала (рис. 4). Кількість включень більша в області поверхневого прошарку в порівнянні з центральною частиною кристала (рис. 5).

Оскільки включення розорієнтовані як відносно одне одного, так і відносно напрямку росту кристала, то виявлення їх геометричних розмірів досить складна задача. Тому в подальшому підраховували кількість включень боридної фази в повздовжньому та поперечному напрямках. Встановлено, що в площині повздовжнього перетину кристала по мірі збільшення швидкості кристалізації кількість диборидних волокон зменшується, а їх розмір збільшується (рис. 3–8). В центральній же частині розмір включень закономірно зменшується, а їх кількість збільшується (рис. 6), що може бути пов’язано із більш інтенсивним перемішуванням розплаву в тонкому прошарку за рахунок індукційного нагрівання. Відповідно доставка атомів бору до поверхні кристалізації боридних

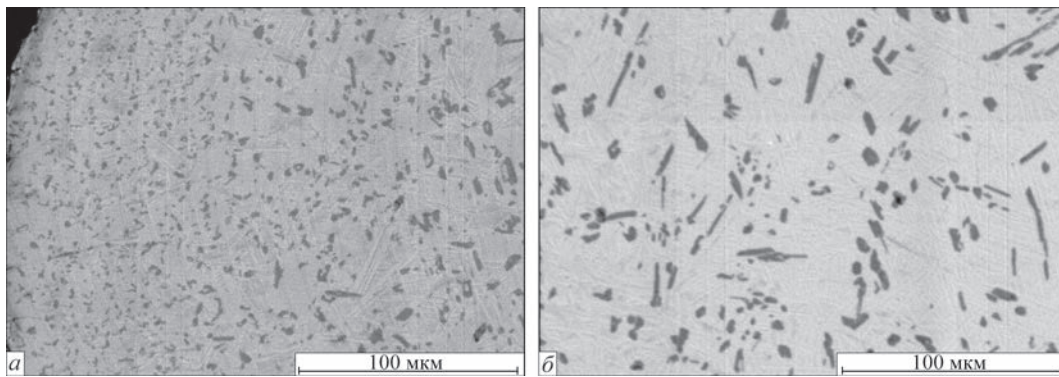


Рис. 3. Мікроструктура поверхневого прошарку в площині поперечного перетину кристала Ti–TiB, закристалізованого в умовах зонної плавки зі швидкістю, мм/хв: а — 1; б — 4

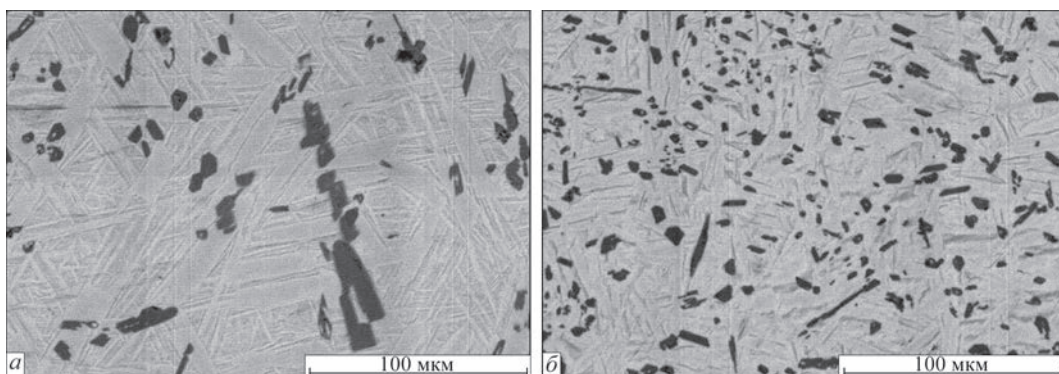


Рис. 4. Мікроструктура повздовжнього перетину центральної частини кристала із евтектичного сплаву Ti–TiB, отриманого шляхом БЗП із швидкістю пересування зони, мм/хв: а — 1; б — 4



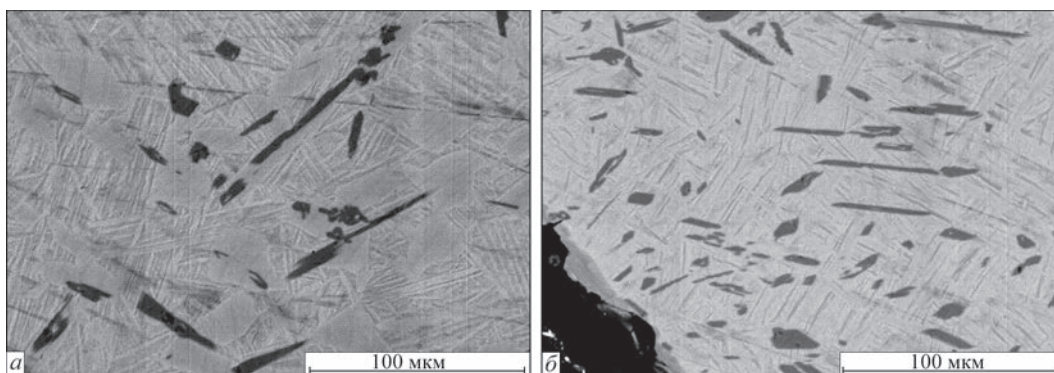


Рис. 5. Мікроструктура поперечного перетину поверхнього прошарку кристала із евтектичного сплаву Ti–TiB, отриманого шляхом БЗП зі швидкістю пересування зони розплаву, мм/хв: а — 1; б — 4

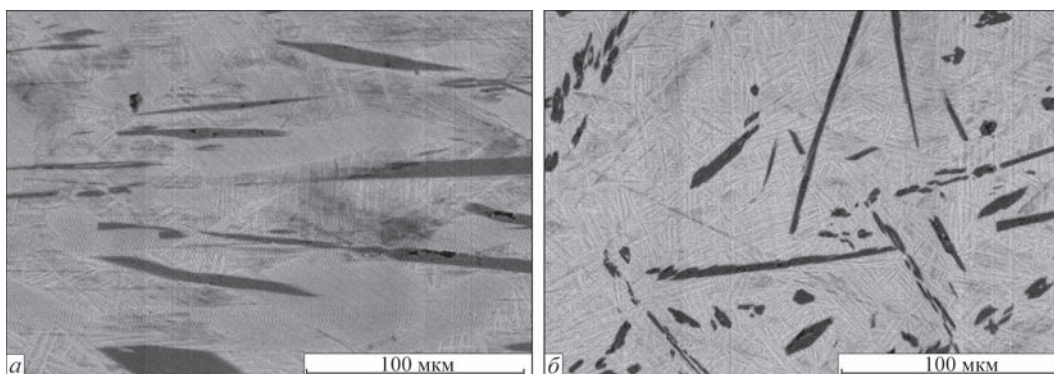


Рис. 6. Мікроструктура в площині поперечного перетину центральної частини кристала із евтектичного сплаву Ti–TiB, отриманого шляхом БЗП зі швидкістю пересування зони розплаву, мм/хв: а — 1; б — 4

включень інтенсифікується примусовим перемішуванням, тоді як в центральній частині зона розплаву перемішується менш інтенсивно, і формування включень дибориду відбувається внаслідок дифузійного перенесення атомів. З підвищенням швидкості руху зони розплаву збільшується швидкість пересування фронту кристалізації в напрямку розплаву на фронті кристалізації, що скорочує час дифузійного перенесення атомів бору вздовж фронту плавлення і призводить до збільшення кількості і витягнутості та зменшення розмірів включень боридної фази (рис. 6).

Для підтвердження впливу температурного градієнту в кристалі на кількість та розмір вклю-

чень проводили обробку попередньо закристалізованого евтектичного сплаву Ti–TiB в умовах електронно-променевого оплавлення. Для значного збільшення температурного градієнту на фронті кристалізації плавці піддавали пластину товщиною 2 мм із спрямовано закристалізованого розплаву та прокатаного кристала евтектичного сплаву. Пластили розміщали на масивній мідній підкладці, що забезпечувало прогрівання основи її не більше ніж на 100 °С. Нагрівання проводили пучком 200 мкм в діаметрі. Потужність пучка електронів змінювалась (табл. 2) від 4 до 10 мА, що дозволяло формувати прошарок розплаву на поверхні пластини із евтектичного сплаву.

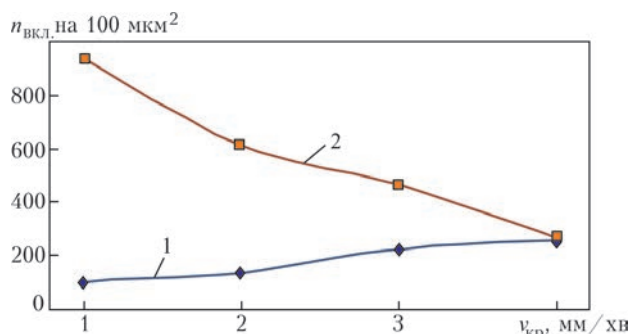


Рис. 7. Вплив швидкості кристалізації ( $v_{кр}$ ) сплаву Ti–TiB на кількість включень ( $n_{вкл.}$ ) бориду титану в площині поздовжнього перетину центральної (1) та близької до бокової (2) поверхні частини кристала

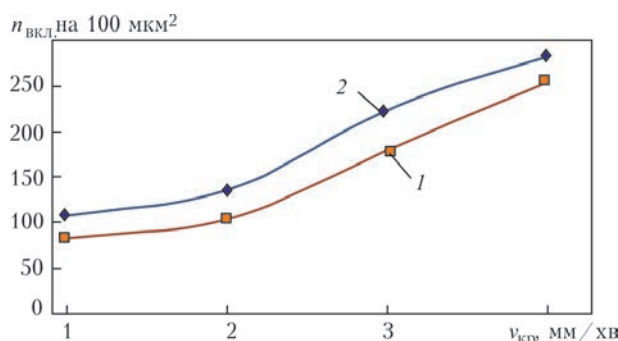


Рис. 8. Вплив швидкості кристалізації ( $v_{кр}$ ) на кількість включень ( $n_{вкл.}$ ) бориду титану в площині поперечного перетину в кристалі сплаву Ti–TiB: 1 — центр; 2 — край

**Таблиця 2.** Вплив потужності електронно-променевого оплавлення на кількість і розмір волокон

Включення, мкм	Струм, мА			
	4	6	8	10
Довжина	менше 2	3...20	2...22	2...16
Діаметр	–	0,38...1,58	0,66...1,51	0,37...1,067
Кількість на 100 мкм <sup>2</sup> /шт.	–	1600	1200	2100

Пластину разом з підкладкою із міді перемішували зі швидкістю 4 мм/хв, що призводило до розплавлення матеріалу пластини із сплаву Ti–TiB в вузькій зоні та наступної кристалізації в умовах інтенсивного тепловідведення. Таке переплавлення дозволило збільшити температурний градієнт приблизно в 2 рази в порівнянні з зонною індукційною плавкою.

За даними металографії (табл. 2) кількість включень збільшилась в 40 разів, при цьому розмір включень склав менше 1 мкм в діаметрі, що майже на порядок менше за розміри боридних включень в сплавах спрямовано закристалізованих в умовах індукційної зонної плавки.

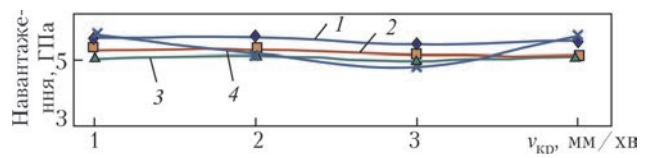
Однією із фізичних величин, яка може характеризувати мікроструктуру сплавів є мікротвердість. Вимірювання мікротвердості для композитів потребує визначення об'єму, що знаходиться під індентором і характеризує матеріал, а не окрему фазу. Для визначення такого об'єму проводили вимірювання мікротвердості кристалів евтектичних сплавів в залежності від навантаження як вздовж, так і впоперек до напрямку розташування включень боридної фази (рис. 9).

Встановлено, що інтегральна мікротвердість композиту Ti–TiB практично не залежить від розміру боридних включень, а переважно визначається їх об'ємною долею в кристалі композиту та навантаженням на індентор. Величина твердості набуває сталих значень, що характеризують композиційний матеріал при навантаженнях на індентор 300 г, що забезпечують глибину проникнення в об'єм матеріалу композиту.

**Висновки**

1. В результаті дослідження кінетики процесу спрямованої кристалізації розплаву евтектичного сплаву Ti–TiB встановлено вплив швидкості кристалізації на розмір, морфологію та кількість включень із надтвердого бориду титану.

2. Доведено, що збільшення температурного градієнту в кристалі та на фронті кристалізації в два рази призводить до зменшення діаметру та кількості включень із бориду титану на порядок.



**Рис. 9.** Зміна мікротвердості в площині поперечної та повздовжньої перетину кристала спрямовано закристалізованого сплаву Ti–TiB в залежності від швидкості кристалізації: 1 — край вздовж; 2 — центр вздовж; 3 — край впоперек; 4 — центр впоперек

3. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що найбільші швидкості охолодження та температурні градієнти в кристалічній фазі та на фронті кристалізації можуть реалізуватися під час отримання евтектичного сплаву у вигляді порошку шляхом диспергування розплаву. Тому порошкова технологія є найбільш ефективною для виготовлення армованих металокерамічних матеріалів і, перш за все, сплавів титану, армованих боридом титану.

**Список літератури**

1. Лобода П.І., Ремізов Д.О., Григоренко С.Г. та ін. (2019) Однорідність мікроструктури сплаву Ti–TiB, отриманого в умовах електронно-променевого переплаву. *Современная электротехнология*, **3**, 55–61.
2. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I. et al. (2015) Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub> system. *Journal of Superhard Materials*, **37**(6), 394–401.
3. Мочалов В.И. (2012) *Выращивание оптических кристаллов*. Санкт-Петербург.
4. Бурханов Г.С. (1993) *Высокочистые монокристаллы металлов. Высокочистые вещества*, **3**, 7–14.
5. Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskunetal N.V. (2015) Microstructure and mechanical properties control of γTiAl(Nb, Cr, Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing. *J. Alloys Compd*, **643**, 182–186.
6. Kim J.H., Kim S.W., Leeetal H.N. (2005) Effects of Si and C additions on the thermal stability of directionally solidified TiAl–Nb alloys. *Intermetallics*, **13**, 1038–1047.

**References**

1. Loboda P.I., Remisov D.A., Grigorenko S.G. et al. (2019) Uniformity of microstructure of Ti–TiB alloy produced under the conditions of electron beam remelting. *Sovrem. Elektrometall.*, **3**, 55–61 [in Ukrainian].
2. Loboda P.I., Soloviova T.O., Bogomol Yu.I. et al. (2015) Effect of the crystallization kinetic parameters on the structure and properties of a eutectic alloy of the LaB<sub>6</sub>–TiB<sub>2</sub> system. *J. of Superhard Materials*, **37**(6), 394–401.
3. Mochalov V.I. (2012) Growing optical crystals. St.Petersburg [in Russian].
4. Burkhanov G.S. (1993) High-purity metal single-crystals. *High-purity substances*, **3**, 7–14 [in Russian].
5. Kartavykh A.V., Asnis E.A., Piskun N.V. (2015) Microstructure and mechanical properties control of γTiAl(Nb, Cr, Zr) intermetallic alloy by induction float zone processing. *J. Alloys Compd*, **643**, 182–186.
6. Kim J.H., Kim S.W., Leeetal H.N. (2005) Effects of Si and C additions on the thermal stability of directionally solidified TiAl–Nb alloys. *Intermetallics*, **13**, 1038–1047.

INFLUENCE OF CRYSTALLIZATION RATE ON THE MICROSTRUCTURE  
AND PROPERTIES OF Ti-TiB ALLOY

D.O. Remisov, Yu.I. Bogomol, P.I. Loboda

NTUU «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute». 37 Pobedy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: decan@iff.kpi.ua

Kinetics of the process of directional crystallization of a eutectic alloy of Ti-TiB system under the conditions of crucibleless zone melting of powder compacts was studied. It is proved that increase of the alloy crystallization rate from 1 up to 4 mm/min leads to 2.0...2.5 times increase of the number of TiB inclusions, elongated predominantly in the direction of crystallization, that agrees well with the impact of diffusion mass transfer in the melt ahead of the crystallization front. Increase of temperature gradient in the eutectic alloy crystal leads to approximately two times reduction of the dimensions and increase of the number of inclusions by 40 and more times. Hardness value, measured by Vickers method at more than 3 N loads on the indenter, can be an integral characteristic of the properties of directionally crystallized alloy. Ref. 6, Tabl. 2, Fig. 9.

*Key words:* crystal; crucibleless zone melting; titanium; alloy; structure; diboride; titanium alloy

Надійшла до редакції 18.02.2020

ДОСЛІДНИЙ ЗАВОД  
СПЕЦЕЛЕКТРОМЕТАЛУРГІЇ ІЕЗ ім. Є.О. ПАТОНА

За ініціативи академіка Б.Є. Патона в ІЕЗ ім. Є.О. Патона були проведені дослідження та експериментальні розробки з виявлення можливості використання зварювальних джерел нагрівання для одержання металів і сплавів особливо високої якості і надійності, на основі яких сформувався новий науковий напрям у діяльності Інституту — спеціальна електрометалургія. У 1984 р. почало свою роботу Державне підприємство «Дослідний завод спецелектрометалургії ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України».

Сьогодні завод є сучасним підприємством з виробництва відповідальних відливок, що працюють в агресивних середовищах, відрізняються високою експлуатаційною надійністю. Завод також займається впровадженням на підприємствах України прогресивних технологій литва деталей з високими експлуатаційними якостями, а також є лідером по виробництву корпусів вакуумного устаткування для електронно-променевих технологій зварювання або покриття різноманітних матеріалів та поверхонь.

Основними напрямками діяльності заводу стали виробництво литва по газифікованим моделям, а також повний цикл механічної обробки деталей і збірки вакуумних камер.

Лиття точних деталей за газифікованими моделями з пінополістиролу на виробничих площах і устаткуванні ДП «Дослідний завод спецелектрометалургії ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України» дає можливість виготовляти якісні відливки вагою до 250 кг. При цьому матеріал відливок може бути найрізноманітніший: сталь, високоміцні марки чавуну, різні марки бронзи та інші сплави кольорових і чорних металів. Точність виконання відливок забезпечується застосуванням нероз'ємної форми з мінімального числа частин, а також мінімізації кількості стрижнів.

Продукція, що виготовляється заводом, дозволяє забезпечити високу якість виконання технологічного процесу зварювання та електронного наплення при роботі з тугоплавкими і хімічно активними різноманітними речовинами і якісними сплавами.

Наявне на заводі обладнання, накопичений науково-технічний потенціал і оригінальні власні розробки дають можливість на вимогу замовника розробити і виготовити необхідне оснащення, що дозволяє виробляти з високою точністю і конструкційною надійністю зварювання та електронно-променеве покриття деталей з різними механічними і фізико-хімічними властивостями.

Підприємство також має у своєму розпорядженні спеціальне обладнання і необхідний досвід, що дозволяє проектувати і виготовляти алюмінієві прес-форми для литва точних деталей по моделях, що газифікуються. Використання сучасних технологій та високопродуктивного обладнання з ЧПУ, власних напрацювань і оригінального програмного забезпечення дозволяє виконувати замовлення на виготовлення прес-форм практично будь-якої складності в найкоротші терміни, з належною якістю і високою експлуатаційною надійністю.

dzse.com.ua