

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

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ И ЦИФРОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ-МАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА  
Ti/TiB, ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

Выпускная квалификационная работа  
обучающегося по направлению подготовки  
22.04.01 Материаловедение и технологии материалов  
очной формы обучения, группы 12001739  
Келеса Жанибека Жумабекулы

Научный руководитель:

д.т.н. Жеребцов С. В.

Содержание	
Введение.....	3
Оснвная часть .....	4
1 Обзор литературы .....	4
1.1 Искровое плазменное спекание .....	4
1.2 Металл-матричные композитные материалы с титановой матрицей .....	7
1.3 Микроструктура композита Ti/TiB.....	19
1.4 Механические свойства композита Ti/TiB.....	26
Постановка задачи исследования. ....	29
2 Материалы и методики исследования .....	31
2.1 Материал исследования и методика изготовления экспериментальных образцов.....	31
2.2 Методика приготовления смеси.....	31
2.3 Искровое плазменное спекание (ИПС).....	31
2.4 Подготовка образцов для металлографических исследований.....	31
2.5 Методика электронно-микроскопических исследований.....	32
2.6 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) .....	32
2.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	33
2.8 Определение значения диаметра, длины, ширины и объемной доли частиц TiB.....	34
2.9 Определение микротвердости.....	35
2.10 Механическое испытание на сжатие (осадка).....	35
3 Результаты и их обсуждение .....	37
3.1 Исходная микроструктура композита Ti/TiB.....	37
3.2 Измерение микротвердости композитов Ti/TiB.....	38
3.3 Механическое испытание на сжатие (осадка).....	39
3.4 Эволюция микроструктуры композита Ti/TiB в ходе осадки .....	41
3.5 Анализ экономической целесообразности проведения работ .....	45
Выводы.....	49
Список литературы.....	50

## Введение

Благодаря своим привлекательным свойствам (высокая удельная прочность, коррозионная стойкость) титан широко востребован в различных видах промышленности. Но применение титана и низколегированных сплавов на его основе часто ограничивается его недостаточной прочностью, твердостью и износостойкостью. Решить эту проблему можно путем создания композитов на основе титана с использованием в качестве армирующего компонента высокотвердых соединений. В этом случае высокая прочность легирующего компонента сочетается с высокими значениями ударной вязкости матрицы титана. Среди различных упрочнителей моноборид титана является наиболее привлекательным, поскольку он имеет плотность, близкую к плотности титана, высокий модуль Юнга, создает минимальные остаточные напряжения за счет близкого значения коэффициента теплового расширения, а также имеет хорошее кристаллографическое сопряжение с титановой матрицей [1, 2].

В ходе синтеза композита Ti/TiB методом искрового плазменного спекания (ИПС) твердая фаза TiB образуется в результате химической реакции  $Ti + TiB_2 = Ti + 2TiB$  [1, 3]. Данный метод получения композита имеет ряд достоинств: высокая скорость синтеза при ИПС обеспечивает высокую производительность метода и оказывает минимальное влияние на микроструктуру, позволяя сохранить высокую дисперсность исходных порошков; кроме того, используя данную технологию можно достичь практически 100% плотности заготовок [4, 5].

Между тем, присутствие упрочняющей фазы TiB не только повышает прочность, но и существенно снижает пластичность композита. В работе [7] удалось добиться повышения пластичности титанового сплава, упрочненного волокнами моноборида титана, посредством высокотемпературной

деформации. Однако работ, посвященных эволюции структуры в ходе деформационно-термической обработки очень мало [7, 8].

## ОСНАВНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Обзор литературы

#### 1.1 Искровое плазменное спекание

Метод искровое плазменное спекание (ИПС) реализует идею о консолидации материала путем приложения внешнего давления при одновременном прохождении импульсного тока через образец. Пропускание больших токов (от 0.1 до 10кА) и коротких импульсов (от 1мс до 1с) напрямую через образец позволяет добиться высоких скоростей нагрева (до 2500 °С/мин), что значительно снижает время процесса спекания, тем самым позволяя контролировать рост зерен. Прилагаемое давления в процессе спекания позволяет получить плотность материала близкую к теоретическому значению, что оказывает положительное влияние на механические характеристики получаемого композита. На рисунке 1 представлена схема типичной установки для искрового плазменного спекания [1-2].

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

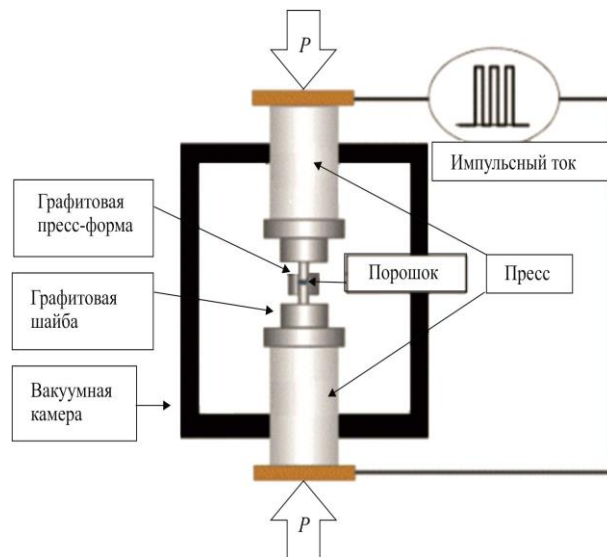


Рисунок 1 – Электроимпульсное спекание [1]

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

Преимуществами искрового плазменного спекания, несомненно, являются: короткий промежуток времени синтеза, возможность прикладывания внешнего давления, высокие скорости нагрева, низкая пористость получаемых образцов, наличие вакуумной камеры, возможность спекания неэлектропроводных порошков. К недостаткам метода относятся: малые размеры получаемых образцов.

## 1.2 Металл-матричные композитные материалы с титановой матрицей

Этот термин был сформулирован и введен материаловедами для понимания природы и выделения группы новых конструкционных материалов. Главной особенностью композита, является проявление нового качества, которые определяют функциональные способности материала, состоящего из пластичной основы называемой матрицей и наполнителя, который играет роль армирующего компонента. Между фазами (компонентами) композита имеется выраженная граница раздела.

Металломатричные композиты (ММК) – класс гетерофазных конструкционных материалов состоящий из двух или более фаз с четкой границей раздела между ними. Уникальное сочетание свойств (высокие удельные жесткость и прочность, вязкость разрушения, электро- и теплопроводность, износостойкость и пр.) характерно для металломатричных композитов, в состав которых входят пластичные металлические матрицы и высокомодульные, высокопрочные наполнители [5].

К металломатричным композитам относятся: дисперсионно-упрочненные, упрочненные частицами, армированные прерывистыми или непрерывными волокнами металлы [4]. Дисперсионно-упрочненные и упрочненные частицами композиты отличаются друг от друга, как по характеру упрочнения матрицы, так и по конструкционным признакам. В дисперсионно-упрочненных металлах матрица является несущим элементом, а мелкодисперсные частицы – барьерами для движения дислокаций.

Выбор армирующего компонента обусловлен некоторыми требованиями предъявляемыми к ним [1, 3]:

В последнее время активно изучаются композитные материалы с титановой матрицей [5, 6]. Чтобы расширить область применения подобных сплавов, необходимо повысить их прочностные свойства. Композиционными называют многокомпонентные материалы, которые состоят из пластичной основы (матрица и наполнитель).

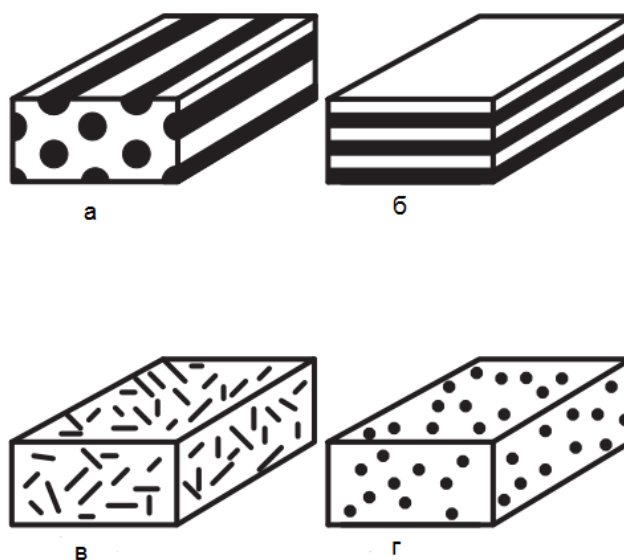


Рисунок 2 - Структура композитов: а – упрочненный непрерывными волокнами композит; б – листовый ламинат; в – коротковолокнистый композит; г – упрочненный частицами композит [5]

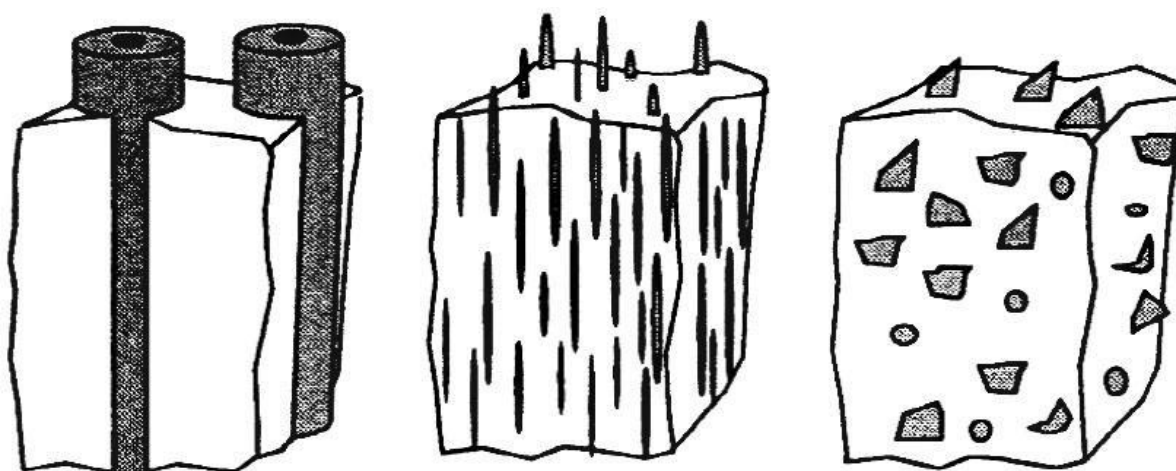




Рисунок 3 – Структура композитов, упрочненных: а) непрерывными волокнами, б) прерывистыми (короткими) волокнами, в) частицами [5, 6]

Существуют два способа получения дисперсноупрочненных композитов: дискретными (короткими) и непрерывными волокнами. При технологии *ex situ* производят частицы и волокна отдельно, потом вводят в титановую матрицу. К преимуществам:

- возможность получения композита с любым упрочнением;
- возможность контролирования армирующей фазы.

К недостаткам:

- необходимо предварительно подготовить упрочняющую фазу;
- трудности получения равномерного распределения армирующей фазы в матрице;
- возможность образования нежелательных фаз в ходе химической реакции.

Технология *in situ* заключается в процессе армирования матрицы в ходе кристаллизации или химической реакции между компонентами. К главным преимуществам относятся:

- упрочняющая фаза обладает термодинамической стабильностью по отношению к матрице;
- оптимальный уровень дисперсности;
- отсутствие пористости.

К недостаткам:

- ограниченный выбор упрочнителя для конкретной матрицы;
- трудность контроля формы и размеров получаемых изделия;
- необходимость проведения сразу нескольких процессов.

Металл-матричные композиты с титановой матрицей сочетают в себе пластичность титановой матрицы и высокую твердость и прочности упрочняющих частиц или волокон. Для упрочнения титановой матрицы используют соединения: TiB, TiB<sub>2</sub>, TiC, TiN, ZrC, SiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6].

Таблица 1

Свойства возможных упрочнителей титановой матрицы [7]

Свойства	Ti	TiB	TiC	TiN	TiB <sub>2</sub>	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	B <sub>4</sub> C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	4.57	4.56	4.92	5.43	4.52	3.21	3.29	2.52	4.1
Модуль Юнга, ГПа	110	550	460	390	529	420	320	449	350
Предел прочности, ГПа	0.22	8	3.55	-	-	3.45	<1	-	-
Коеф.терм.расши- рения при 20 <sup>0</sup> С (×10 <sup>6</sup> ), К <sup>-1</sup>	8.8	8.6	7.4	9.35	6.4	4.3	3.2	4.5	8.1

На рис. 4 приведена микроструктура композита Ti–SiC. Главными преимуществами волокон карбида кремния по сравнению с другими являются высокое значение прочности и модуля Юнга (примерно 420 ГПа), а также низкая плотность (3.21 г/см<sup>3</sup>). Волокна карбида кремния изготавливаются с помощью процесса электроосаждения или магнетронного напыления на вольфрамовую нить. Однако, из-за химической нестабильности карбида кремния к титановой матрице, на границе матрицы и армирующего компонента могут образовываться охрупчивающиеся зоны реакции. Этому процессу можно предотвратить путем снижения реакции между карбидом кремния и титановой матрицей [11].

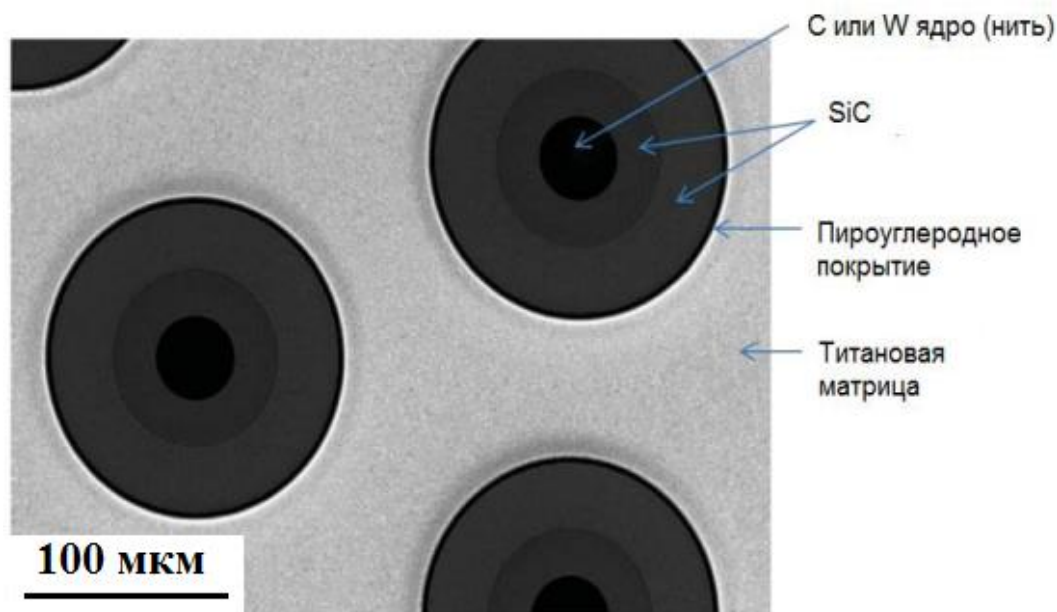


Рисунок 4 - Микроструктура композита Ti-SiC [11]

К основным методам соединения волокон карбида кремния с титановой матрицей относится: прессование чередующихся слоев волокон и листов сплава на основе титана (рис 5, а); процесс соединения готовых листов композита (рис 5, б); соединение волокон карбида кремния, которые покрыты титаном (рис 5, в) [6].

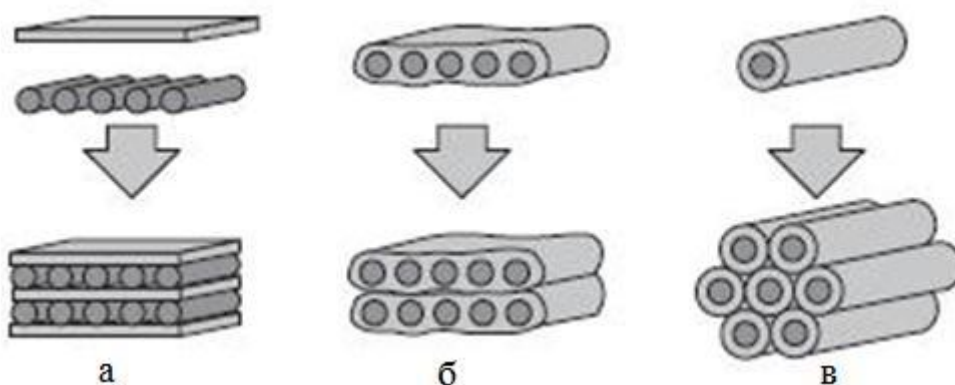


Рисунок 5 - Основные методы получения композитного материала Ti-SiC: а– метод прессования чередующихся слоев волокон и листов титанового сплава; б– метод соединения готовых листов композита; в – метод соединения покрытых титаном волокон карбида кремния [6, 7]

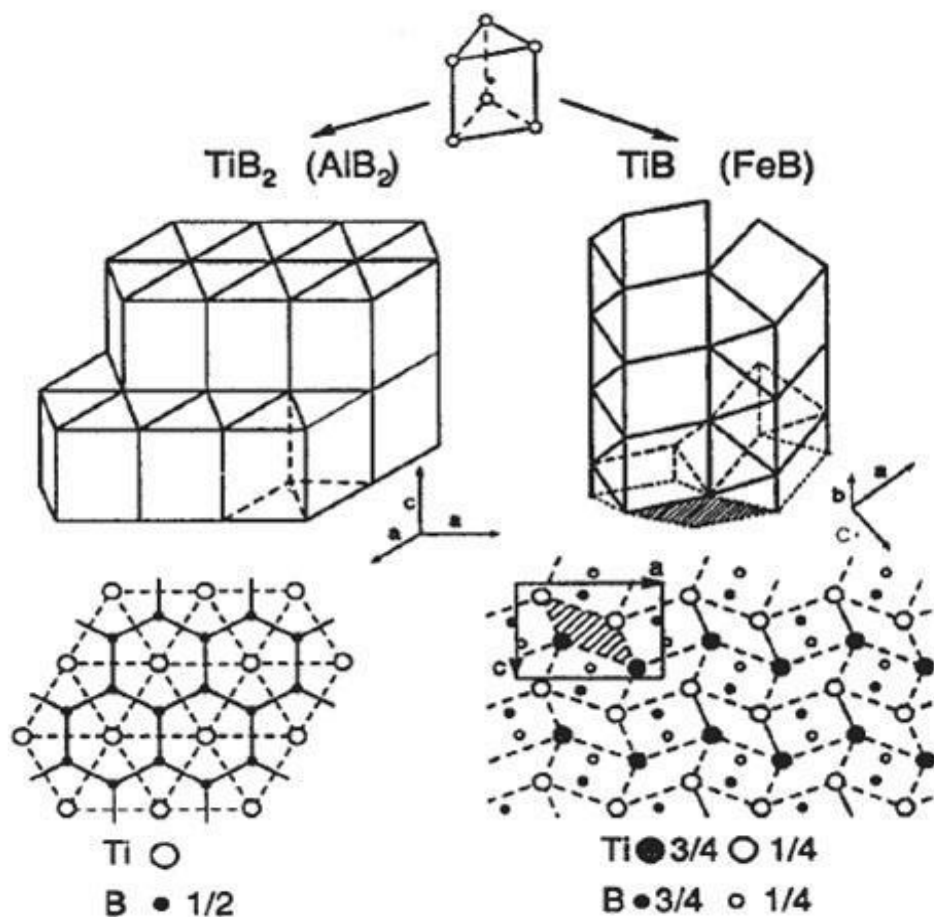


Рисунок 6 – Строение кристаллической решетки диборида титана  $TiB_2$  и моноборида титана  $TiB$  [11]

Имеются различные технологии изготовления металл-матричных композитов, которые упрочнены наполнителями [12]. Выбор технологии здесь зависит как от назначения, так и от условий эксплуатации будущего композитного материала. При процессе изготовления композитных материалов важно обеспечить ряд определенных требований: распределение наполнителей, уровень совместимости составляющих и прочности связи по границе раздела матрицы — наполнителя, примитивность процесса.

Существует ряд способов для совмещения металлических матриц с упрочняющей фазой:

-Твердофазное компактирование смеси;

-Литейные способы пропитки пористых каркасов из волокон и порошков;

-Газотермическое напыление композиционных смесей.

К наиболее распространенным твердофазным методам получения металл-матричного композита относятся следующие технологии:

- Процесс горячего прессования или прокатки пакетов из матричной фольги и волокон;

- Процесс горячего прессования полуфабрикатов в виде волокон, покрытых металлом;

- Процесс горячего прессования или прокатки пакетов из однослойных композиционных полуфабрикатов, изготовленных плазменным напылением;

Подбор давления в каждом конкретном случае бывает разный. К главным недостаткам относятся неконтролируемое качество связи, пористость, необходимость специальной подготовки и обработки порошков [13].

При искровом плазменном спекании происходит процесс консолидации материала, т.е. через образец одновременно проходит импульсный ток. С помощью пропускания через образец больших токов (от 0.1 до 10кА) и коротких импульсов (от 1мс до 1с) можно добиться высоких скоростей нагрева (до 2500<sup>0</sup>С/мин), что значительно снижает время процесса спекания, тем самым позволяя контролировать рост зерен. Прилагаемое давление в процессе спекания позволяет получить значение плотности материала близкого к теоретическому значению, что оказывает положительное влияние на механические свойства получаемого материала. Импульсы тока помимо высокой скорости нагрева генерируют сильное магнитное поле. Процесс искрового плазменного спекания следует начинать с подготовки порошков. Порошки титанового сплава и бора смешивают для получения однородного состава. После этого, происходит спекание порошков. Порошки спекаются при температурах 800-1200<sup>0</sup>С в графитовой матрице, приложенное внешнее давление составляет 1-50 МПа, время

выдержки не более 15 минут в атмосфере вакуума. Порошки диборида титана и бора взаимодействуют с титановой матрицей, в результате чего образуются волокна моноборида титана. Средний диаметр этих волокон составляет примерно 0,2-2 мкм в зависимости от режима процесса спекания и размеров частиц порошков. Помимо этого, в зависимости от температуры спекания в структуре образца можно наблюдать не прореагировавшие частицы диборида титана. Искровое плазменное спекание имеет ряд преимуществ: короткий период времени синтеза, возможность приложения внешнего давления, высокая скорость нагрева, низкое значение пористости получаемых композитов, наличие вакуумных камер и т.д. А к недостаткам: малый размер получаемых образцов [12, 13].

Волокна моноборида титана в поперечном сечении имеют шестигранную форму, которая ограничена плоскостями (100), (101) и (10-1) (рис. 7, а). Частицы моноборида титана имеют иглообразную форму, которая вытянута вдоль направления [010] (рис. 7, б). Длина частиц моноборида титана значительно превышает их поперечные размеры.

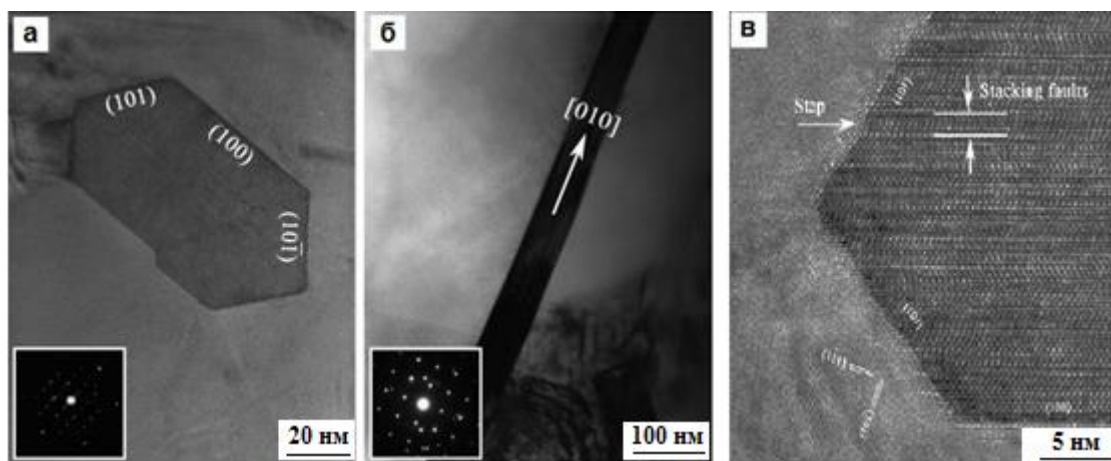


Рисунок 7 – Шестигранная (а) и иглообразная форма (б) волокон моноборид титана (TiB) и их поперечное сечение (в) [13]

### 1.3. Микроструктура композита Ti/TiB

Микроструктура композита Ti/TiB зависит от способа изготовления, режимов изготовления, исходных материалов, и последующих обработок. Типичная микроструктура композита Ti/TiB состоит из титановой матрицы и равномерно распределенных и хаотично ориентированных волокон моноборида титана. Сильное влияние на микроструктуру оказывает температура синтеза. Микроструктура композита представляет собой титановую матрицу с хаотично ориентированными волокнами моноборида титана. Авторы отмечают [10-12], что при увеличении температуры спекания объемная доля моноборида титана увеличивается и снижается концентрация диборида титана. Так же в работе [14] отмечается увеличение размеров волокон моноборида титана при увеличении температуры. Такие результаты связаны с зависимостью скорости диффузии от температуры.

Помимо влияния температуры на размеры волокон моноборида титана заметное влияние на микроструктуру композита оказывает размер исходных частиц порошка диборида титана. В работе [11] отмечалось влияние размера исходных частиц порошка диборида титана на отношение длины к диаметру волокон моноборида титана. Композитный материал был синтезирован методом искрового плазменного спекания порошков диборида титана с размерами частиц 0,5, 1, 3 мкм и сплава Ti-6Al-4V при температуре 1200°C и давлении 50 МПа в течение 5 минут. Авторы отмечают, что при уменьшении размера частиц диборида титана возрастало соотношение отношения длины к диаметру волокон моноборида титана. Авторы объясняют этот факт различной скоростью диффузии атомов бора в продольном и поперечном направлении волокон моноборида титана.

В работе [13] была проведена горячая деформация образцов композита Ti/TiB с объемной долей моноборида титана 7,5%. Деформация проводилась в два этапа. На первом этапе образец подвергали ковке при температуре 1100°C на степень деформации 70%. На втором этапе уже кованный образец подвергали трем проходам горячей прокатки на степень деформации 40% за

один проход при температуре 1100°C. Микроструктура образца состоит из титановой матрицы и волокон моноборида титана ориентированного вдоль направления прокатки. Соотношение размеров волокон уменьшалось после каждого этапа горячей деформации, начиная с 12 для не деформированного образца, до 8 после горячейковки и 6 после мульти-прокатки.

Микроструктура данного композита в основном зависит от способов и режимов изготовления, а также последующих обработок. Типичная микроструктура этого композита состоит из титановой матрицы и волокна моноборида титана, которые равномерно распределены и хаотично ориентированы.

Заметное влияние на микроструктуру композита Ti/TiB оказывает температура синтеза. В работе [12] композит был получен методом искрового плазменного спекания порошков титана и диборида титана в пропорциях 5:95, 15:85 и 25:75 TiB<sub>2</sub>/Ti при температурах 950, 1050, 1150 и 1250°C в течении пяти минут. Авторы отмечают, что при увеличении температуры спекания можно заметить увеличение объемной доли моноборида титана и снижение концентрации диборида титана. Кроме этого, в работе показано увеличение размеров волокон моноборида титана при увеличении температуры спекания. Подобные результаты вероятно связаны с зависимостью скорости диффузии от температуры. А также стоит отметить, что размер исходных частиц порошка диборида титана заметно влияет на микроструктуру композита. В работе [13] отмечается влияние размеров исходных частиц порошка диборида титана на отношение длины к диаметру волокон моноборида титана. Композит синтезировали методом искрового плазменного спекания порошков диборида титана с размерами частиц 0.5, 1.3 мкм при температуре 1200°C и давлении 50 МПа в течение пяти минут.



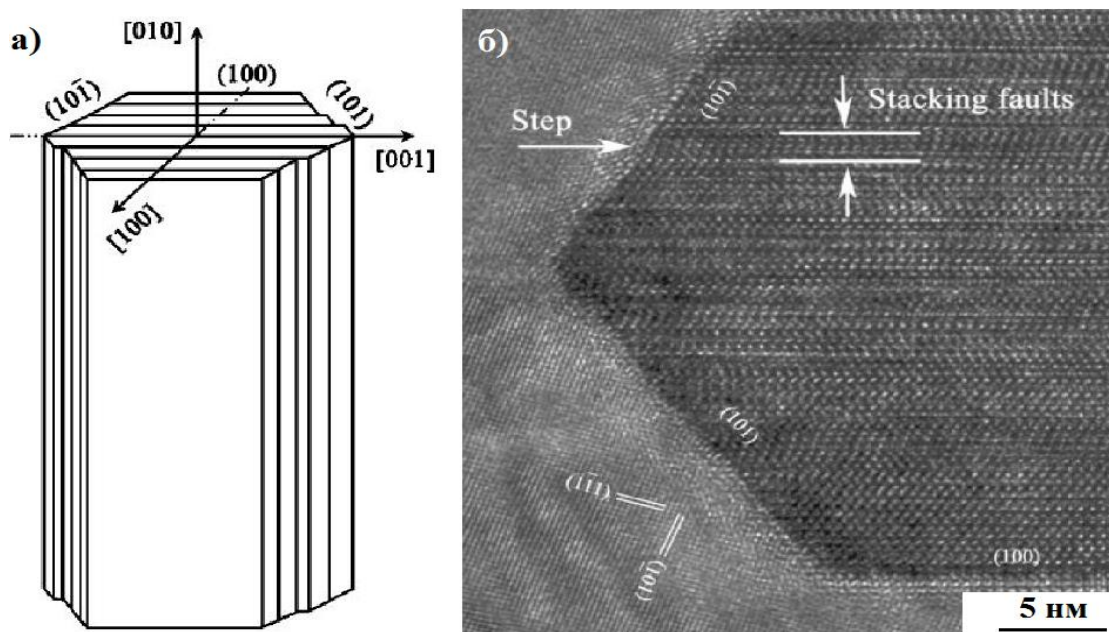


Рисунок 8 – волокно TiB: а) обозначение кристаллографических плоскостей, б) поперечное сечение волокна TiB (ПЭМ) [13]

Еще один процесс, который существенно влияет на микроструктуру композита Ti/TiB, это деформационная обработка. В работе [5] был проведен процесс холодной прокатки со степенями деформации 35, 65 и 85% образцов композита Ti/TiB с объемной долей моноборида титана 9 и 13%. Было установлено, что с увеличением степени деформации волокна моноборида титана заметно измельчаются за счет образования микротрещин (рис. 9).

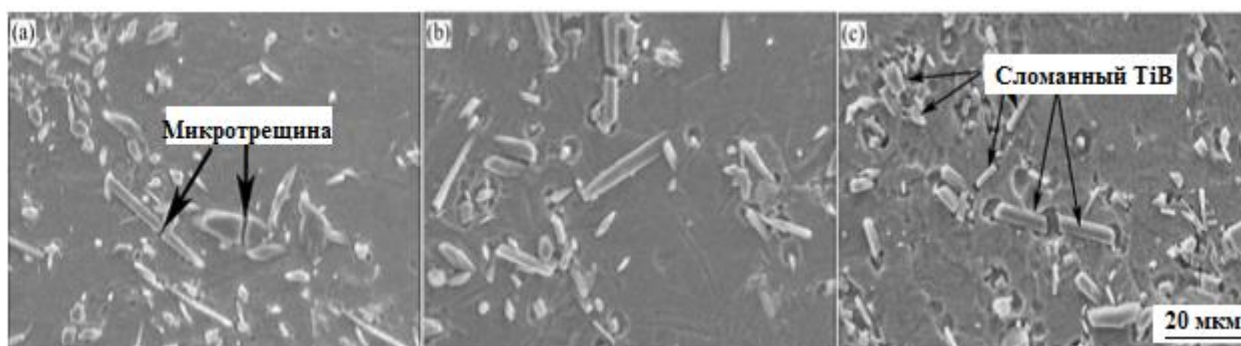


Рисунок 9 – Микроструктура прокатанного композита Ti/TiB; степень деформации: а - 30%, б - 55%, с - 80% [5]

В структуре композита с большим содержанием бора, можно наблюдать и наличие крупных волокон первичного и вторичного моноборида титана (размер волокон меньше).

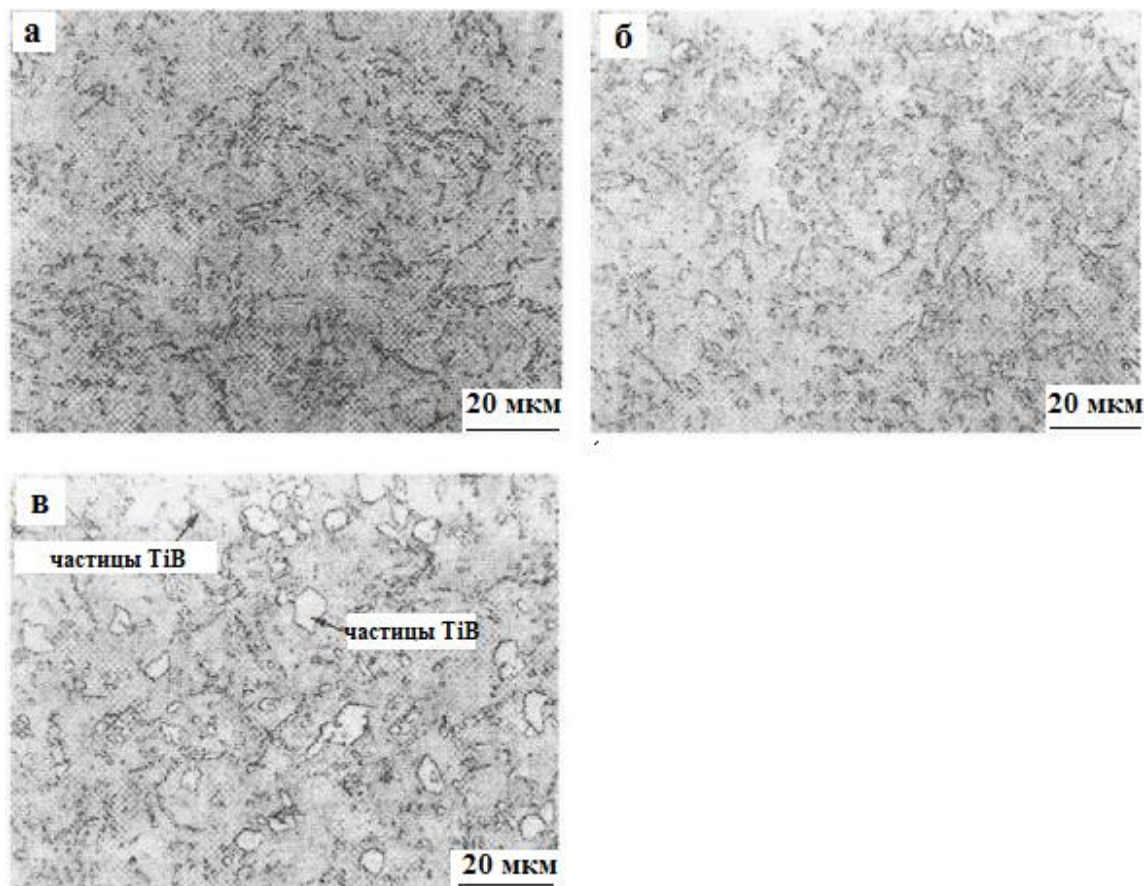


Рисунок 10 – Микроструктура композитов

а) Ti + 5TiB, б) Ti + 10TiB, в) Ti + 15TiB (об.%) [6]

В работе [7, 8] образцы испытывали на сжатие при комнатной и повышенной температурах. Пластичность литого композита Ti/TiB и композита в горячекатаном состоянии имела высокие значения по сравнению титаном литого состояния. При повышении температуры деформации наблюдается быстрое уменьшение напряжения течения для титана в горячекатаном состоянии и литого композита Ti/TiB, по сравнению с титаном литого состояния.

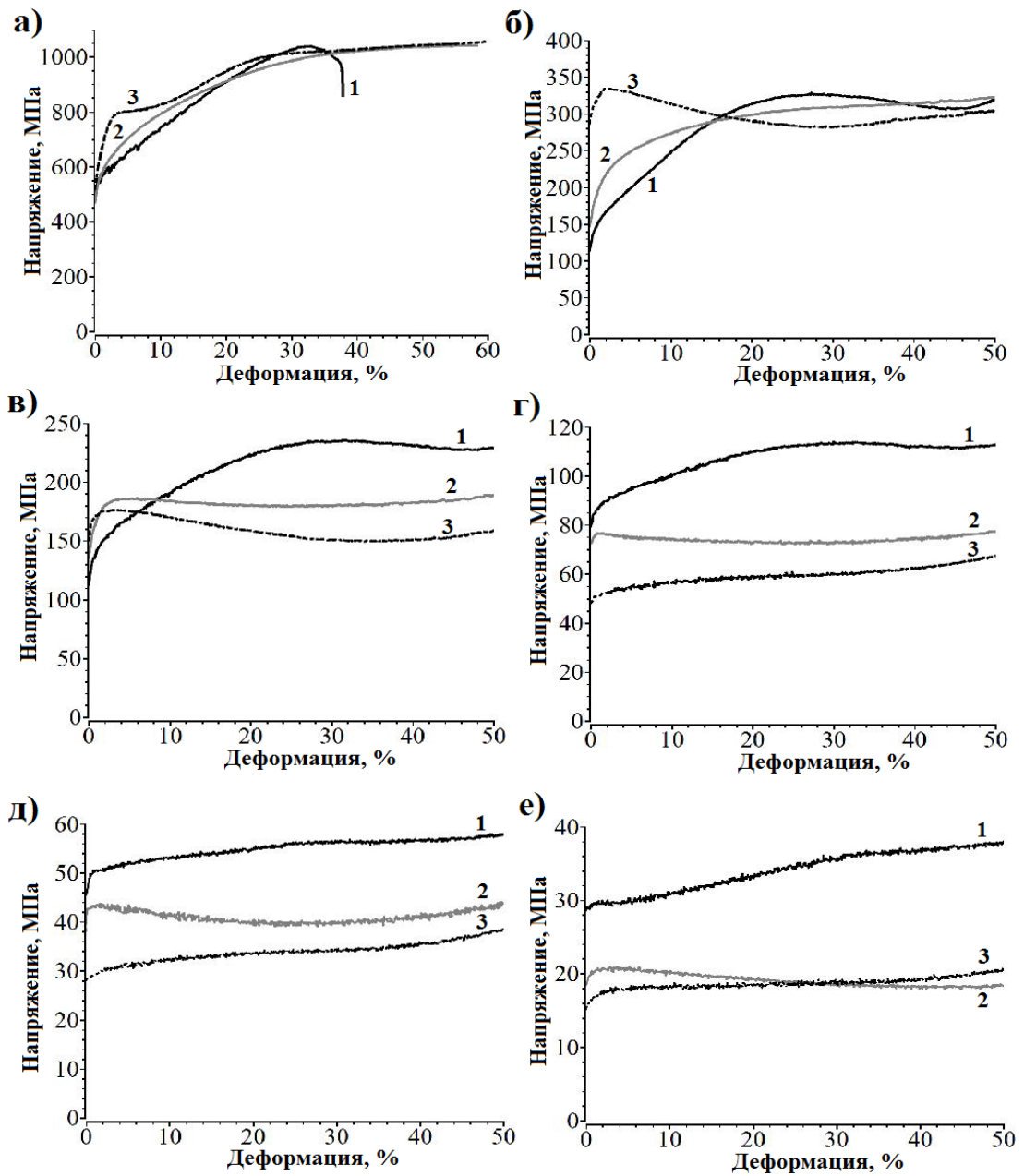


Рисунок 11 – Диаграммы истинных напряжений при сжатии, при температурах: 1 – исходный титан, 2 – исходный композит Ti/TiB, 3 – исходный горячекатаный титан [8]

#### 1.4 Механические свойства металл-матричных композитов Ti/TiB

Как видно из таблицы 2 модуль Юнга композитного материала зависит от объемной доли волокон моноборида титана, армирования титана 10 об.% волокон моноборида повышает модуль упругости на 15-20%, а легирование 80 об.% приводит к увеличению модуля Юнга практически в четыре раза. Так же стоит отметить, что модуль Юнга композита зависит от способа получения и по последующей обработки. Введение даже небольшого количества волокон моноборида титана 10 об.% в титановую матрицу, повышает предел прочности в два раза, однако с увеличением объёмной доли моноборида титана больше 15 об.% в композите предел прочности уменьшается, а пластичность стремится к нулю.

Таблица 2

Механические свойства композита Ti/TiB [14]

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

Механические свойства титановых сплавов (прочность, пластичность и модуль упругости) зависят от объемной доли волокон моноборида титана и способа получения и последующий обработки. При введении небольшого количества волокон моноборида титана (примерно 10 об.%) в титановую матрицу, наблюдается повышение предела прочности в два раза, тем не менее, с увеличением объемной доли моноборида титана больше 16 об.% можно наблюдать уменьшение предела прочности и стремление пластичности к нулю [14].

Хрупкость, которая ведет к уменьшению прочности композита с большой долей волокон моноборида титана, обусловлена процессом

преждевременного разрушения. Механические свойства так же зависят от способов получения, а точнее от дефектов структуры, которые возникают при получении композитов. Не прореагировавшие с титановой матрицей частицы диборида титана так же являются причиной преждевременного разрушения.

При использовании бора и диборида титана для получения волокон TiB возможны следующие реакции:



На рис. 12 показаны значения потенциалов Гиббса реакций титана с бором и диборида титана с титаном [9, 10]. Потенциалы Гиббса всех этих реакций имеют отрицательные значения, это вероятно связано с тем, что все три реакции возможны. Точнее, потенциал Гиббса синтеза диборида титана согласно формуле (2) более отрицателен, чем потенциалы (1) и (3). Это означает, что реакция (2) является более выгодной. Однако, при наличии избытка титана при высоких температурах диффузии, реагирование диборида титана с титановой матрицей происходит согласно реакцию (3) с образованием иглообразных моноборидов титана.

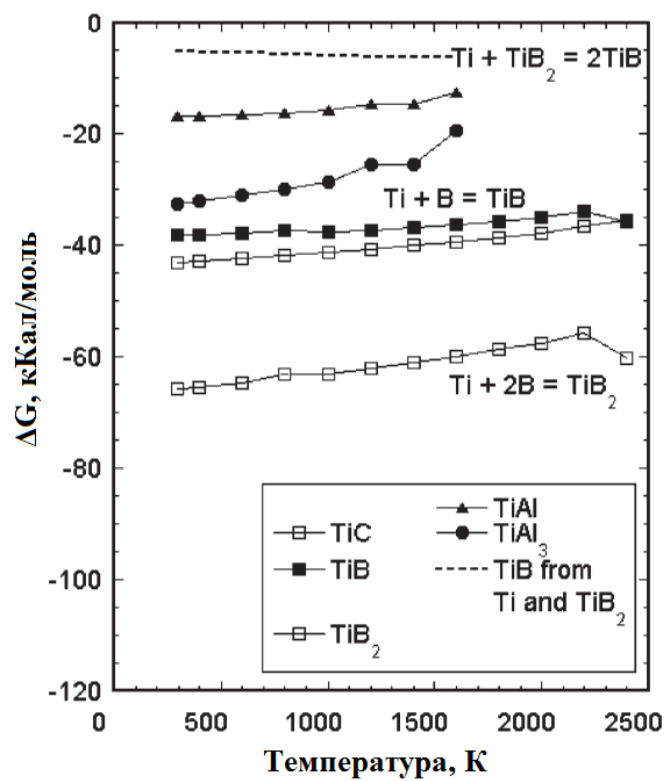


Рисунок 12 - Потенциалы Гиббса образования соединения титана [9]

## Постановка задачи исследования

Наличие упрочняющей фазы TiB оказывает серьезное влияние на микроструктуру и механические свойства композита. Даже небольшая доля волокон моноборида титана 10 об.% повышает предел прочности технически чистого титана в два раза [1]. Кроме влияния объемной доли моноборида титана работе [11] говорится, что размеры волокон моноборида титана оказывают существенное влияние на механические свойства композитного материала Ti/TiB. В свою очередь авторы в работе [21] показывают, что размеры волокон моноборида титана могут колебаться в диапазоне от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров в зависимости от температуры искрового плазменного спекания.

Исходя из сказанного, целью настоящей работы явилось исследование микроструктуры композита Ti/TiB и его механическое поведение в ходе осадки в интервале температур 500-1050°C.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие задачи:

1. Исследовать исходную структуру и механические свойства композита Ti/TiB.
2. Измерение микротвердости композита Ti/TiB по Виккерсу;
3. Исследовать механическое поведение композита Ti/TiB в ходе осадки в интервале температур 500-1050°C.
4. Исследовать эволюцию микроструктуры композита Ti/TiB в ходе осадки в интервале температур 500-1050°C;



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2 Материалы и методики исследования

#### 2.1 Материал исследования и методика изготовления образцов

Для проведения исследований был использован порошок титана с чистотой 99.1% со средним размером частиц  $25\pm 10$  мкм и диборида титана ( $\text{TiB}_2$ ) с чистотой 99.9% со средним размером частиц  $4\pm 1,5$  мкм. В исходной

смеси весовая доля диборида титана составляла 10% (что соответствует примерно 17 об.% TiB).

## 2.2 Методика приготовления смеси

Процесс перемешивания компонентов шихты осуществлялся в дисковой вибрационной мельнице Retsch RS200, частота вращения ротора  $700 \text{ мин}^{-1}$  в течение 1 часа в среде этилового спирта. Чтобы предотвратить нагрева смеси при перемешивании размольный стакан охлаждался жидким азотом ( $T = -196^\circ\text{C}$ ).

## 2.3 Искровое плазменное спекание (ИПС)

Изготовление металл-матричного композита Ti/TiB осуществлялось технологией искрового плазменного спекания (ИПС) на установке Thermal Technology SPS10-3 при температурах  $1000^\circ\text{C}$ . Давление 40 МПа, время выдержки 15 мин. По итогу спекания были получены заготовки размерами:  $\varnothing 19 \times 15$  мм. Температура полиморфного  $\alpha \leftrightarrow \beta$  превращения титановой матрицы композита составляла  $\sim 915^\circ\text{C}$ .

## 2.4 Подготовка образцов для металлографических исследований

Подготовка образцов для металлографических исследований осуществлялась по следующей технологии:

- Из полученных заготовок вырезаются образцы на электроэрозионном станке Sodick AQ300L;
- Процесс шлифовки на наждачной бумаге с постепенным уменьшением ее зернистости на шлифовально-полировальных станках LaboPol-5 фирмы Struers (Дания);
- Процесс полировки на диске Struers MD-Chem с помощью суспензии

O-PS (карбид кремния), средний размер абразивных частиц ~45 нм.

- Электрополировка проводилась с помощью установки Struers LectroPol в электролите состава: 60 мл хлорной кислоты, 650 мл метанола, 350 мл бутанола. Напряжение  $U=32\text{В}$ , температура  $T=4^{\circ}\text{C}$ . Время электрополировки  $t=1$  мин.

Работать следует в перчатках или использовать специальные удерживающие устройства – струбцины. Не прикасаться к движущимся частям прибора, так же не допускать попадания на них элементов одежды и проводов.

## 2.5 Методика электронно-микроскопических исследований

На первом этапе подготовка фольг проводилась с помощью установки Struers LaboPol-5 в следующей последовательности:

- Уменьшение толщины фольг с помощью шлифовки на наждачной бумаге;
- Постепенное уменьшение зернистости наждачных бумаг по мере уменьшения толщины фольг. Конечная толщина фольг 110-120 мкм.

## 2.6 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

После проведения механической шлифовки, проводилась электролитическая полировка поверхности исследуемых фольг с помощью установки TenuPol-5 с использованием электролита состава: 60 мл  $\text{HClO}_4$ , 650 мл метанола ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 350 мл бутанола ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) при температуре электролита  $-34^{\circ}\text{C}$  и напряжении 30 В. Затем фольги промывались в дистиллированной воде и сушились на воздухе. Исследование

микроструктуры композита проводили с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL JEM-2100FX.

## 2.7 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Для микроструктурных и фазовых исследований образцы тщательно шлифовали и полировали. Шлифовка и полировка проводились на установке Struers Laborol-5 с использованием шлифовальных круг абразивностью 120-4000. Процесс травления образцов осуществлялся раствором Кролла (95% H<sub>2</sub>O, 3% HNO<sub>3</sub>, 2% HF). Исследование микроструктуры проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Quanta 600. На объектив устанавливается детектор обратно рассеянных электронов. Перед началом работы необходимо убедиться в наличии заземления и в полной исправности микроскопа. Не допускать к работе беременных к кормящих грудью женщин, а так же людей без соответствующих знаний. Помещение должно быть чистым и хорошо вентилируемым. Избегать попадания в камеру микроскопа посторонних предметов, манипуляции по установке и извлечению детекторов проводить в перчатках. Не допускать задевания образцом или столиком детектора.

## 2.8 Определение значения диаметра, длины, ширины и объемной доли частиц TiB

Для определения длины и ширины частиц использовали метод измерения длин хорд и программное обеспечение Digimizer 4.0. Для проведения статистического анализа, необходимо определиться с количеством измерений. Количество измерений составляло примерно 500...600. Чтобы определить длины и ширины частиц на изображениях, полученных при помощи сканирующего микроскопа, проводили вертикальные и горизонтальные линии.

Для определения объемной доли частиц была подсчитана каждая площадь этих частиц. Была оценена средняя объемная доля частиц по формуле:

$$(\sum S_{\text{частиц}}/S_{\text{поверх}}) \times 100\% \quad (4)$$

где  $S$  – площадь (мкм).

## 2.9 Определение микротвердости

Измерение микротвердости по Виккерсу проводили с помощью твердомера Micro Vickers Hardness Tester Digital Auto Turret ТВ-402MVD (ГОСТ 9450-76 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников по методу восстановленного отпечатка или по методу невозстановленного отпечатка»). В качестве индентора использовалась правильная четырехгранная алмазная пирамида с углом  $136^{\circ}$ . Нагрузка составляла 10Н (HV 0.1), время выдержки 10 сек. Затем измерялись и усреднялись диагонали отпечатка и подсчитывались значения твердости HV (МПа). На одном образце проводилось примерно 15-20 измерений.

Число твердости HV определяли по формуле:

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

## 2.10 Механическое испытание на сжатие (осадка)

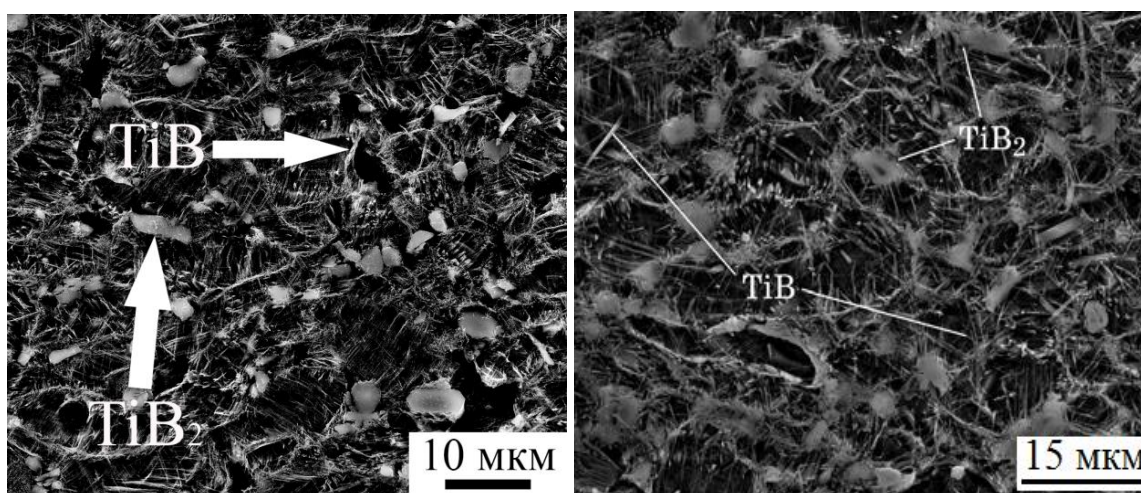
Из заготовок, которые получены при спекании порошков смешанных в среде этилового спирта, были вырезаны цилиндрические образцы диаметром 7 мм и высотой 10 мм. Осадка образцов осуществлялась при температурах 500, 600, 700, 800 ( $\alpha$ -фазовая область) и 900, 1000 $^{\circ}$ C ( $\beta$ -фазовая область) со

скоростью деформации  $10^{-3}\text{с}^{-1}$  на степень 40% относительной деформации. Испытание на сжатие проводилось на установке Instron 300LX в соответствии с требованием ГОСТ 25.503-97 «Расчеты и испытания на прочность. Испытания на осадку проводились на воздухе с использованием испытательной машины Instron 300LX, оснащенной печью для нагрева до  $1200^{\circ}\text{C}$ . Методы механических испытаний металлов. Испытание на сжатие». Время выдержки заготовки при температуре до начала деформации составляло 15 мин. Непосредственно после остановки деформации образец удалялся из печи и охлаждался на воздухе.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

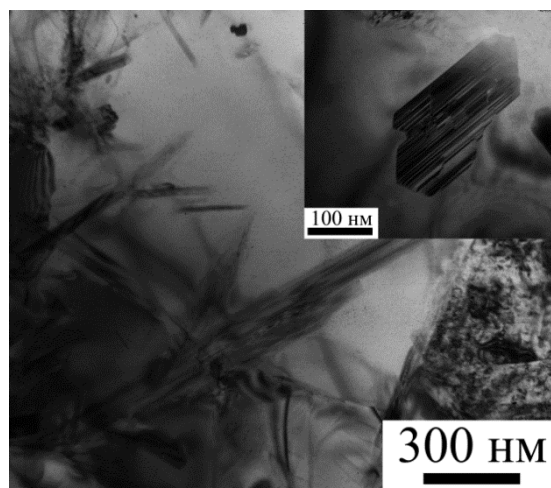
### 3.1 Исходная микроструктура композита Ti/TiB

На рис. 13 показана микроструктура композита Ti/TiB после спекания при  $1000^{\circ}\text{C}$ . Можно выделить три структурных составляющих: титановая матрица, волокна моноборида титана, сформировавшегося в ходе реакции  $\text{Ti} + \text{TiB}_2 = 2\text{TiB}$  и частицы остаточного непрореагировавшего  $\text{TiB}_2$ , объемная доля которого составляет 8% (рис. 13а). При количественной оценке диаметр составлял  $65 \pm 35$  нм. А также наблюдается непрореагировавшие частицы диборида титана (рис. 13б). Детальное исследование с помощью ПЭМ показало, что композит имеет неоднородную структуру (рис. 13с). Видно неоднородное распределение нитевидных кристаллов TiB в титановой матрице. Форма волокон моноборида титана в поперечном сечении имеют неправильный шестиугольник, ограниченный плоскостями (100), (101) и  $(101^{-1})$  (вставка на рис. 13с). В структуре кристалла TiB можно обнаружить наличие дефектов упаковки, параллельные плоскости (100). Большая часть объема имеет высокую плотность дислокации. Это, вероятно, связано с наличием частиц моноборид титана в структуре композита. Пористость не превышает 0.5%.



а

б



с

Рисунок 13 - СЭМ (а, б) и ПЭМ (с) изображения микроструктуры композита Ti/TiB после спекания

3.2 Измерение микротвердости по Виккерсу композитов Ti/TiB (ГОСТ 9450-76 “Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников по методу восстановленного отпечатка”)

Наблюдается повышение микротвердости композита Ti/TiB с увеличением температуры деформации. Поскольку образцы были получены при температуре спекания  $1000^{\circ}\text{C}$  (выше полиморфного превращения), такие высокие значения микротвердости связаны с тем, что в структуре отсутствуют трещины и остаточные частицы  $\text{TiB}_2$ , по сравнению со структурой, полученной при температуре ниже полиморфного превращения ( $850^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 14). В измерении были использованы образцы, которые были осаждены при температурах 500, 600, 700, 800, 900 и  $1050^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 3

Зависимость микротвердости композита Ti/TiB от температуры осадки

Температура осадки, $^{\circ}\text{C}$	500	600	700	800	900	1050
--	-----	-----	-----	-----	-----	------



Микротвердость, HV	461±16	475±25	473±25	485±25	486±25	531±25
-----------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

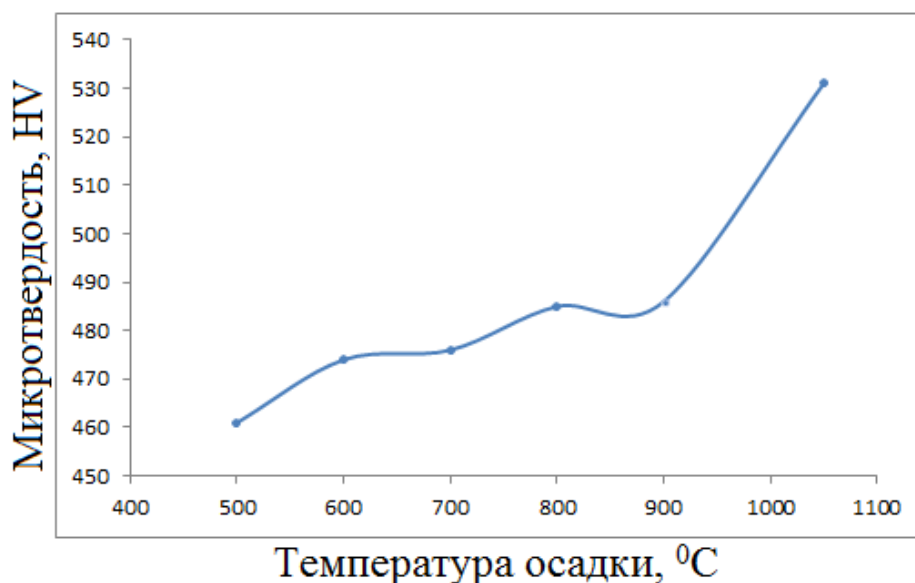


Рисунок 14 – Зависимость микротвердости от температуры осадки

### 3.3 Механическое испытание на сжатие (осадка)

Для исследования механического поведения композита Ti/TiB была проведена осадка в интервале температур 500-1050°C (Рис. 15). Механическое испытание на осадку, проведенное в интервале температур 500-1050°C показало хорошую деформируемость композита при температурах 700°C и выше (рис.15, а). При температуре осадки 600°C в образце можно наблюдать поверхностные трещины, а при температуре осадки 500°C наблюдается разрушение образца по плоскости приложения касательных напряжений. В ходе осадки при температурах 700-1050°C деформация образцов происходит без трещин. При деформации 700°C происходит динамическая рекристаллизация с образованием новых зерен размером ~1 мкм.

При анализе внешнего вида образцов после деформации было выявлено наличие поверхностных трещин вплоть до температуры осадки 1050°C. В ходе осадки при температуре 500°C происходит непрерывное упрочнение в процессе деформации и образец разрушается в ходе осадки. Кривые напряжение – деформация в ходе осадки композита при температурах 700-1050°C и скорости деформации  $10^{-3} \text{ с}^{-1}$  свидетельствуют о наличии процессов, таких как стадия упрочнения, достижение пика и стадия последующего разупрочнения (рис. 15б). Такое поведение может быть связано с проходящими в структуре материала процессами динамической рекристаллизации и/или возврата.

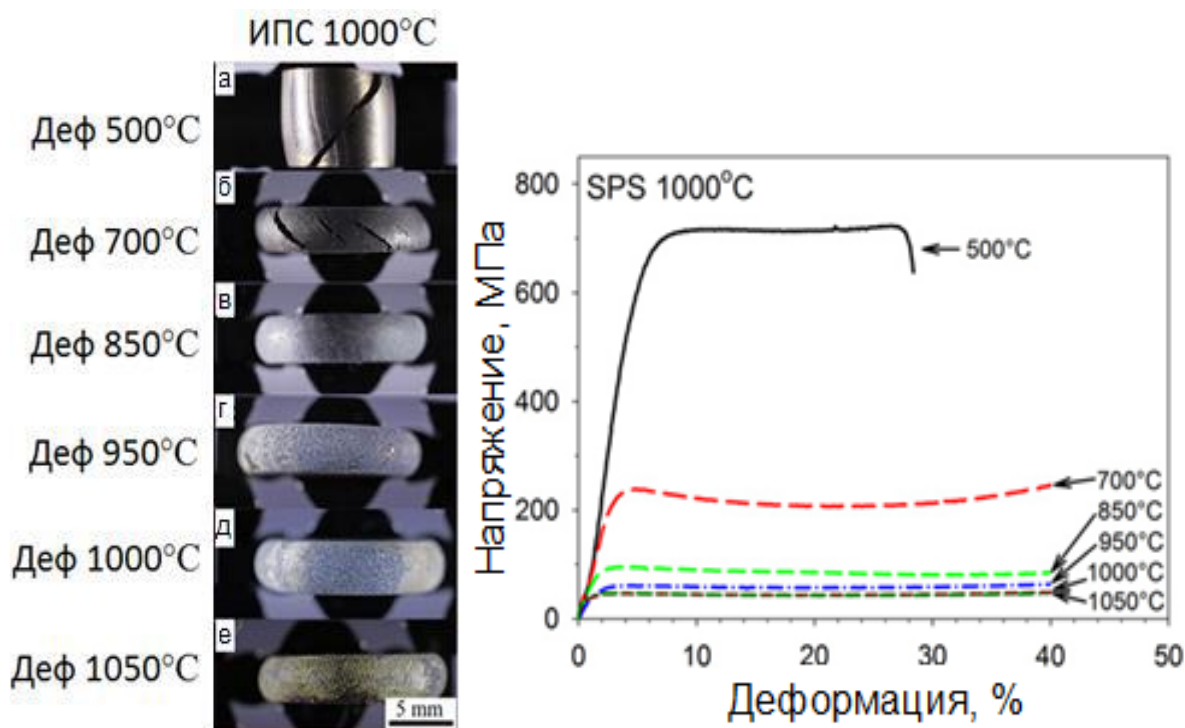


Рисунок 15 – Внешний вид образцов после осадки (а) и кривые напряжение-деформация (б), полученные в ходе осадки композита Ti/TiV в интервале: 500-1050°C

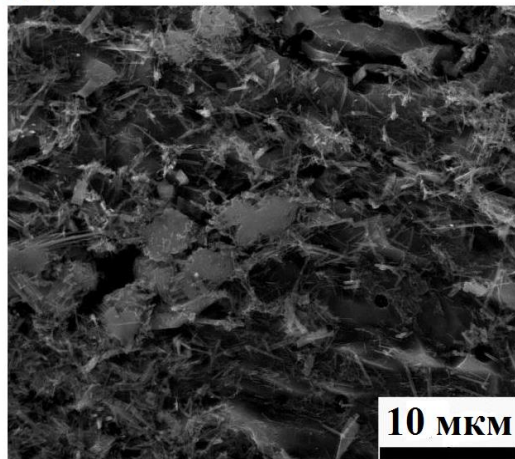
### 3.4 Эволюция микроструктуры композита Ti/TiB в ходе осадки

Микроструктурные изменения при исследовании СЭМ можно заключить в развороте волокон TiB в направлении пластического течения металла, интенсивность которого уменьшается с повышением температуры деформации (рис. 16). При температурах деформации 500-950<sup>0</sup>С происходит перераспределение частиц моноборида титана (TiB) с образованием скоплений, а при повышении температуры деформации до 1000-1050<sup>0</sup>С частицы TiB начинают неоднородно распределяться в матрице титана. А также происходит снижение доли остаточных частиц диборида титана (TiB<sub>2</sub>) с увеличением температуры деформации. Исследование с помощью ПЭМ показало зависимость структурных изменений композита от температуры деформации. При деформации в интервале температур 500-900<sup>0</sup>С происходит скопление волокон моноборида титана.

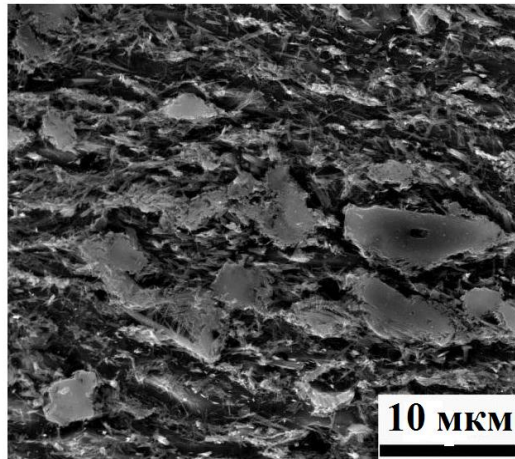
После осадки при 500<sup>0</sup>С (рис. 17а) в титановой матрице наблюдается типичная ячеистая структура, которая имеет высокую плотность дислокаций. Границы ячеек широкие и размытые, а их размер можно варьировать в диапазоне от ста до нескольких сотен нанометров. Межфазные границы Ti/TiB не видны. Вероятно, это связано с наличием внутренних напряжений, которые вызваны большой плотностью дислокаций. После осадки при 700<sup>0</sup>С в деформированной структуре можно наблюдать области размером 1.0-1.5 мкм с более низкой плотностью дислокаций, которые окружены рыхлыми и широкими границами (рис. 17б). А после осадки при 850<sup>0</sup>С в структуре композита можно обнаружить зерна размером ~1 мкм, границы которых имеют совершенное строение с характерным полосчатым контрастом (рис. 17в). Процесс образования новых зерен и их динамическая рекристаллизация в основном происходит в областях, где низкая плотность волокон TiB. Область, где высокая плотность нитевидных кристаллов TiB, сохраняя деформированную структуру, препятствует росту зерен. После осадки при

1000<sup>0</sup>С можно заметить выраженную рекристаллизованную структуру со средним размером зерен ~2,5 мкм (Рис. 17г).

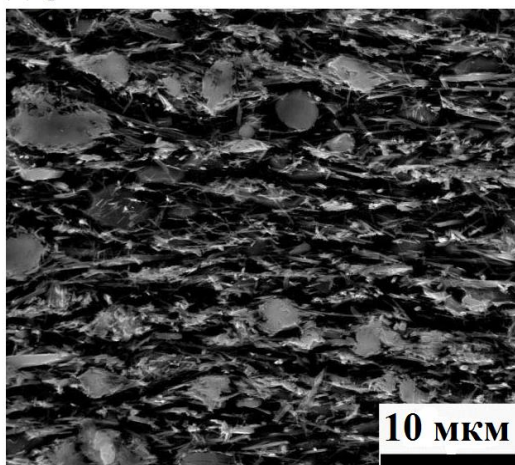
Деф 500<sup>0</sup>С



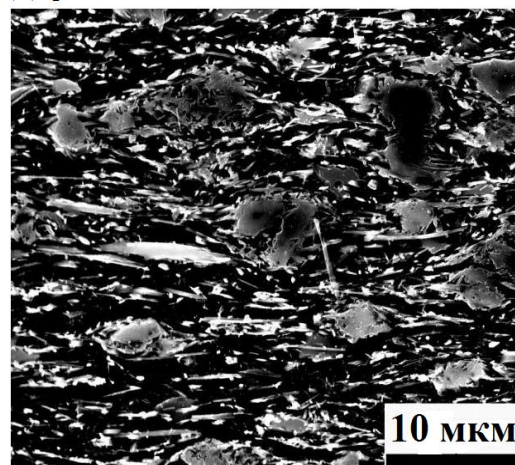
Деф 600<sup>0</sup>С



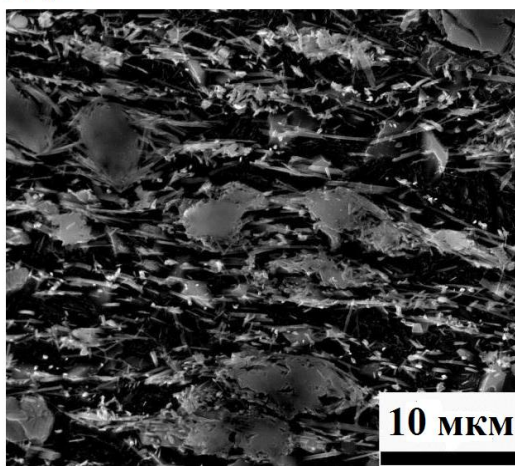
Деф 700<sup>0</sup>С



Деф 800<sup>0</sup>С



Деф 900<sup>0</sup>С



Деф 1050<sup>0</sup>С

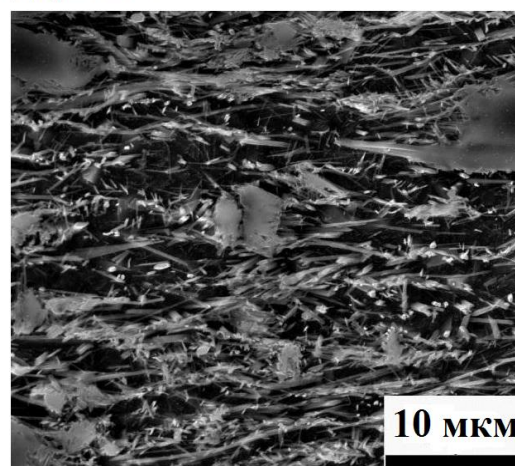


Рисунок 16 - Микроструктура композита Ti/TiB после осадки при номинальной скорости деформации  $10^{-3}\text{с}^{-1}$  в интервале температур  $500^{\circ}\text{C}$  –  $1050^{\circ}\text{C}$ . Ось сжатия вертикальна во всех случаях

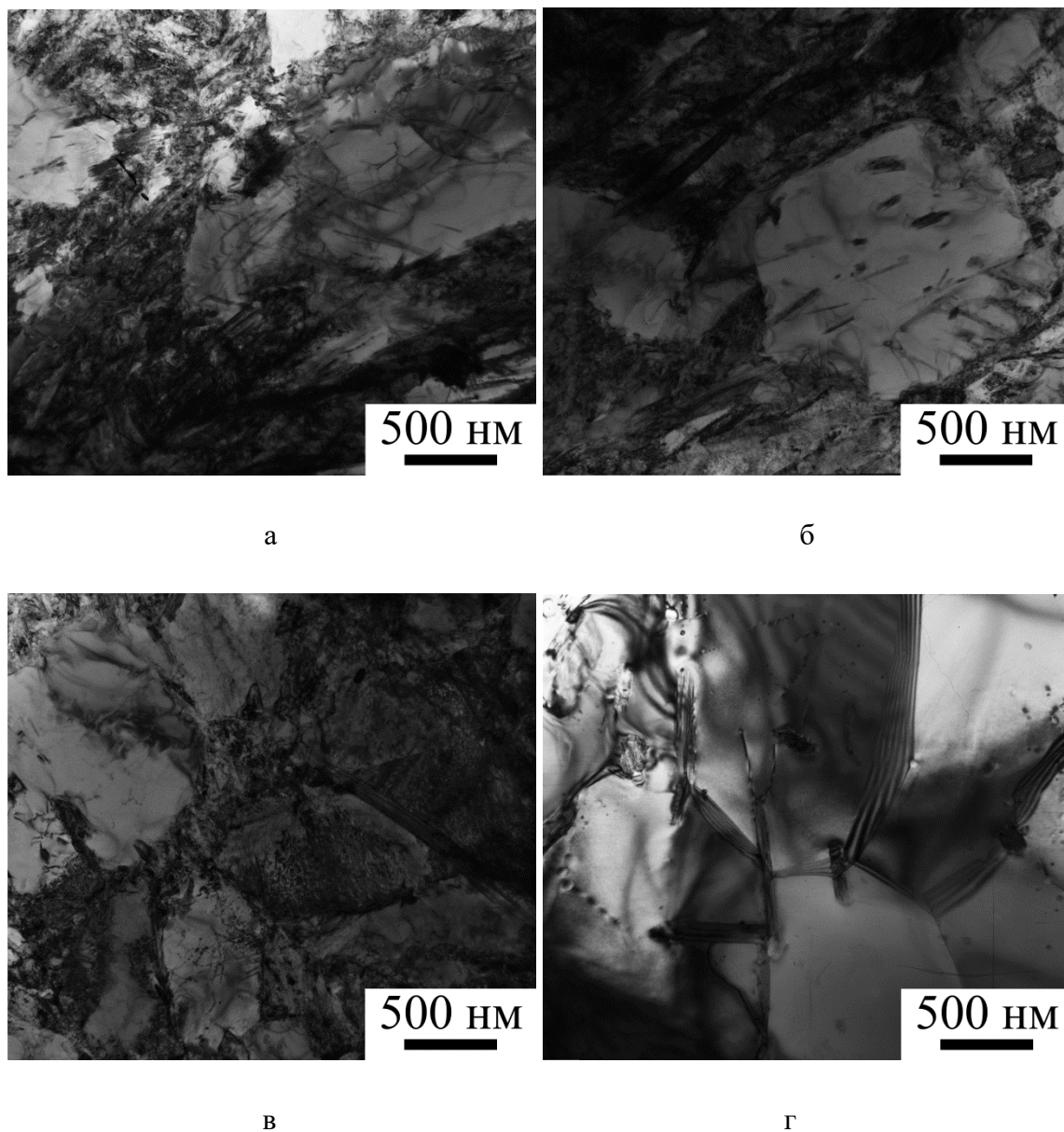


Рисунок 17 - ПЭМ Микроструктура композита после осадки на 70% при температурах  $500$  (а),  $700$  (б),  $850$  (в) и  $1000^{\circ}\text{C}$  (г)

Исследование деформации в интервале температур показало значительное уменьшение длины волокон моноборида титана с уменьшением температуры деформации. Однако, из-за пластичности  $\beta$ -фазы, этот процесс в области  $\beta$ -фазы происходило медленнее, чем в области  $\alpha$ -фазы. При температуре 900<sup>0</sup>С виден резкий скачек скорости роста диаметра волокон моноборидов титана.

Таблица 4

Зависимость значения диаметра, длины, ширины и объемной доли волокон TiB от температуры деформации

Температура осадки, <sup>0</sup> С	500	600	700	800	900	1050
Средний диаметр, нм	38±15	39±15	40±20	42±20	65±35	68±35
Средняя длина, мкм	3,5±1,5	3,6±1,5	3,8±1,5	4±1,5	4,2±1,5	4,3±1,5
Средняя ширина, мкм	1,9±0,5	2±1	2±1	2,1±1	1,9±0,5	1,9±0,5
Объемная доля, %	13	11	12	11	14	15
Объемная доля пор, %	<1	<1	<1	<1	<1	<1

При количественной оценке размеров волокон TiB (рис. 18) в деформированных образцах композита наблюдалось незначительное изменение поперечного размера в зависимости от температуры деформации в

$\alpha$  области. После деформации в  $\beta$  области ( $T > 900^\circ\text{C}$ ), наблюдается некоторое увеличение размера поперечного сечения волокон TiB по сравнению с исходным состоянием. Это связано с тем, что в  $\beta$ -титане скорость диффузии атомов бора значительно больше, чем скорость диффузии в  $\alpha$ -титане. Длина волокон TiB резко ( $\sim$  в 4 раза) уменьшается в результате деформации в  $\alpha$  области, и в меньшей степени ( $\sim$  в 2,5 раза) в  $\beta$  области. В работе [9] показано, что соотношение длины к поперечному размеру упрочняющих частиц TiB оказывает значительное влияние на механические свойства композита Ti/TiB, чем собственно толщина волокон.

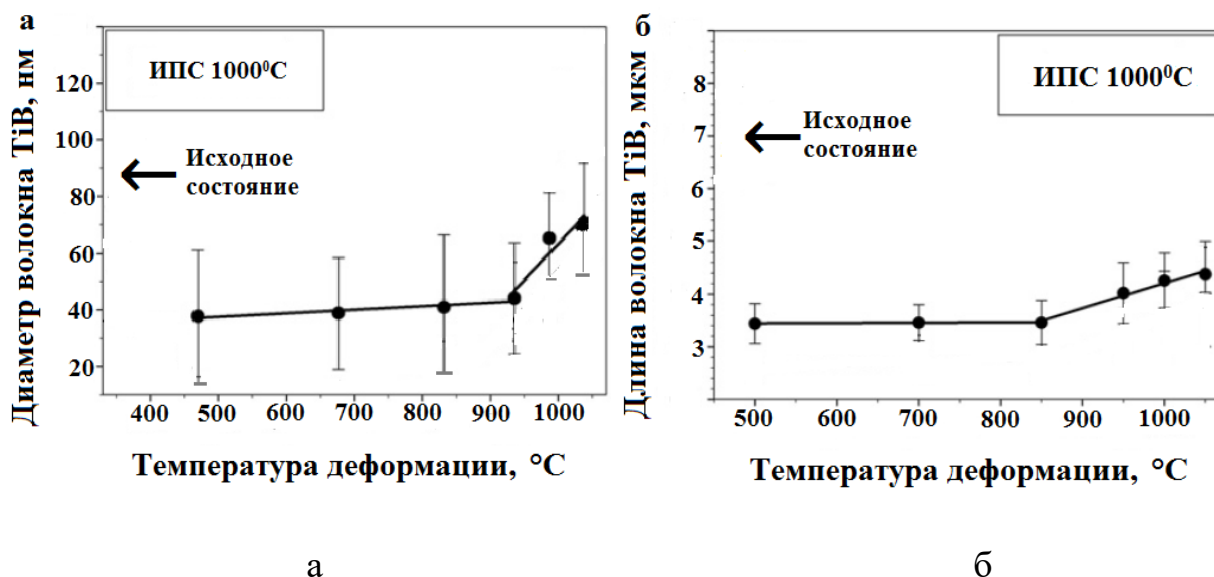


Рисунок 18 - Изменение поперечного размера (а) и длины (б) волокон TiB в результате осадки композита Ti/TiB при температурах 500-1050°C

### 3.5 Анализ экономической целесообразности проведения работ

Таблица 5

#### Структура цен проведенных работ

№	Наименование статей затрат	Стоимость
---	----------------------------	-----------

п/п		(руб.)
1	Материалы и комплектующие	60 000
2	Заработная плата работникам	120 567
3	Для социального страхования	40 120
4	Прочие	110 000
	Итого:	330 687

Таблица 6

Материалы, реагенты, комплектующие

№ п/п	Наименование	Ед. изм.	Кол-во	Цена ед.	Сумма	Обоснование цены
1	Порошки титана и бора	кг	2	6500	13000	Прайс-лист поставщика
2	Электролит	кг	3	4000	12000	Прайс-лист поставщика
3	Абразивная бумага	шт	50	400	20000	Прайс-лист поставщика
4	Суспензия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	шт	10	500	5000	Прайс-лист поставщика
5	Спирт	литр	2	180	360	Прайс-лист поставщика
6	Ацетон	литр	3	250	750	Прайс-лист поставщика
7	Синтетическое моющее средство	пачка	4	40	160	Прайс-лист поставщика
	Итого:				51270	



Таблица 7

## Расходы на оплату труда

Должность	Должностной оклад, руб.	Средняя дневная ставка, руб./день	Затраты времени на эксплуатацию, чел. дней	Фонд заработной платы, руб.
Научный сотрудник	21000	670	170	110 000
Лаборант исследователь	1800	95,5	360	35 760
Итого				145 760

Таблица 8

## Расходы на соц. Страхование

№ п/п	Содержание расходов	Сумма (руб.)	Примечание
1	Страховые взносы от суммы затрат на оплату труда работников	47 574,4	31,2%отΣФ ОТ
ИТОГО:		47 574,4	

Таблица 9

## Прочие расходы

№	Содержание расходов	Сумма	Примечание
---	---------------------	-------	------------

п/п		(руб.)	
1	Затраты на командировки	21 000	
2	Затраты на оплату труда административно-управленческого персонала (АУП), включая страховые взносы	105 000	
3	Услуга связи и почты.	–	
4	Канцелярские принадлежности и расходные материалы для оргтехники.	12 000	
5	Арендная плата за помещения.	–	
ИТОГО:		138000	

## Выводы

В данной работе проведено исследование эволюции микроструктуры и механического поведения композита Ti/TiB с содержанием TiB<sub>2</sub> 10%, синтезированного при температуре 1000°C, в ходе осадки в интервале температур 500-1050°C. По итогам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1) Исходная микроструктура композита Ti/TiB представляет собой титановую матрицу с распределенными в ней волокнами TiB со средним размером ~50±25 нм. Также в структуре композита Ti/TiB после спекания

наблюдаются непрореагировавшие частицы  $TiB_2$ . Пористость в обоих состояниях не превышает 0.5%.

2) Была измерена микротвердость композита  $Ti/TiB$  по Виккерсу. Образец, осаженный при  $1050^{\circ}C$ , показал наибольшее значение микротвердости: 531 HV. Установлено, что увеличение содержания  $TiB$  от 11 об.% до 15 об.% способствует увеличению микротвердости до 10%.

3) В ходе деформации в интервале температур  $500-1050^{\circ}C$  происходит увеличение длины нитевидных кристаллов  $TiB$ . А также наблюдается увеличение диаметра и длины волокон  $TiB$  при повышении температуры деформации (выше  $900^{\circ}C$ ).

4) Образец показал более высокую прочность при деформации  $500-700^{\circ}C$  и деформируются без трещин при осадке  $>850^{\circ}C$ . При изучении эволюции микроструктуры в ходе деформации можно выделить 3 стадии:

1. Формирование ячеистой микроструктуры с высокой плотностью дислокаций при осадке  $500^{\circ}C$ ;

2. Протекание динамической рекристаллизации при осадке в интервале температур  $700-950^{\circ}C$ ;

3. Формирование полностью рекристаллизованных структур при осадке выше  $1000^{\circ}C$ .

#### Список литературы

1. Гайсин, Р. А. Влияние горячей деформации на структуру и механические свойства легированных бором титановых сплавов [Текст]: автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. тех. наук (24.03.16) / Гайсин Рамиль Айратович; Институт проблем сверхпластичности металлов РАН. – Уфа, 2015. – 23 с.

2. Tjong, S.C. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker reinforced titanium matrix composites / S.C. Tjong, Yiu-Wing Mai // Composites Science and Technology. – 2008. – V. 68. – P. 583-601.

3. Новые материалы / В.Н. Анциферов [и др.]; науч. ред. Ю.С. Карабасов. – М. :МИСИС, 2002. – 736 с.
4. Matthieu Bardet. Processing of titanium-based composite materials with nanosized TiC and TiB reinforcements using different powder metallurgy processes: hydrogenation/dehydrogenation sintering, and severe plastic deformation (Equal Channel Angular Pressing: ECAP). Material chemistry. Universit'e de Bordeaux, 2014.
5. Матусевич А.С. Композитные материалы на металлической матричной основе / А.С. Матусевич. – М.: Издательство “Наука и техника”, 1978. –216 с.
6. Panda, K.B. Synthesis of Ductile Titanium–Titanium Boride (Ti-TiB) Composites with a Beta-Titanium Matrix The Nature of TiB Formation and Composite Properties. Met. Mater. Trans. – 2003. – V. 34A. –1371-1385p.
7. <http://www.calphad.com/titanium-boron.html>
8. First-principles calculation of structural and thermodynamic properties of titanium boride / L. Yan-Feng [et al.] // J. Cent. South Univ. Technol. – 2011. –V. 18. – P. 1773–1779.
9. Growth Mechanism of In Situ TiB Whiskers in Spark Plasma Sintered TiB-Ti Metal Matrix Composites / H. Feng [et al.] // Crystal Growth and Design. – 2006. – V. 6. –N. 7. – P. 1626-1630.
10. Курганова Ю. А. Конструкционные металломатричные композиционные материалы : учебное пособие / Ю. А. Курганова, А. Г. Колмаков. — М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2015. — 141 с.
11. M. Ozerov, N. Stepanov, A. Kolesnikov, V. Sokolovsky and S. Zharebtsov, Brittle-to-ductile transition in a Ti-TiB metal-matrix composite, Materials Letters, <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.060>
12. Sai Wei , Zhao-HuiZhang , Fu-ChiWanga, Xiang-BoShen, Hong-NianCai, Shu-Kui Lee, LuWang. Effect of Ti content and sintering temperature on the microstructures and mechanical properties of TiB reinforced titanium

composites synthesized by SPS process. *Materials Science & Engineering A* 560(2013) 249–255p.

13. Min Young Koo, Jae Sung Park, Min Kyu Park, Kyung Tae Kim and Soon Hyung Hong. Effect of aspect ratios of in situ formed TiB whiskers on the mechanical properties of TiBw/Ti–6Al–4V composites. *Scripta Materialia* 66 (2012) 487–490p.

14. HUANG Lujun, CUI Xiping, GENG Lin, FU Yu. Effects of rolling deformation on microstructure and mechanical properties of network structured TiBw/Ti composites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 22(2012) 79–83p.

15. Changjiang Zhang, Fantao Kong, Shulong Xiao, Hongzhi Niu, Lijuan Xu, Yuyong Chen. Evolution of microstructural characteristic and tensile properties during preparation of TiB/Ti composite sheet. *Materials and Design* 36 (2012) 505–510.

16. М.А. Парыгин, К.Э. Андраковская, М.Н. Каченюк. Плазменно-искровое спекание как перспективный метод консолидации нитридокремниевых материалов.

17. W.K. Liebmann, E.A. Miller, Preparation, phase-boundary energies, and thermoelectric properties of InSb-Sb eutectic alloys with ordered microstructure, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) p.2653.

18. S. Zherebtsov, G. Salishchev and S. Lee Semiatin. Loss of coherency of the alpha/beta interface boundary in titanium alloys during deformation. *Phil. Mag. Lett.* Vol. 90, No. 12, 2010, 903–914.

19. T.T. Sasaki, B. Fu, K. Torres, G.B. Thompson, R. Srinivasan, B. Cherukuri, J. Tiley. Nucleation and growth of  $\alpha$ -Ti on TiB precipitates in Ti–15Mo–2.6Nb–3Al–0.2Si–0.12B. *Philosophical Magazine* Vol. 91, No. 6, 21 February 2011, 850–864p.

20. A. Genç, R. Banerjee, D. Hill, H.L. Fraser. Structure of TiB precipitates in laser deposited in situ, Ti-6Al-4V–TiB composites. *Materials Letters* 60 (2006) 859–863p.

21. P. Nandwana, S. Nag, D. Hill, J. Tiley, H.L. Fraserb and R. Banerjee. On the correlation between the morphology of a and its crystallographic orientation relationship with TiB and b in boron-containing Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe alloy. *Scripta Materialia* 66 (2012) 598–601

22. Xiangbo Shen, Zhaohui Zhang, Sai Wei, Fuchi Wang, Shukui Lee. Microstructures and mechanical properties of the in situ TiB–Ti metal–matrix composites synthesized by spark plasma sintering process. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7692– 7696.