



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 81428

(13) C2

(51) МПК (2006)
C22C 14/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПЛАВ НА ОСНОВІ ТИТАНУ

1

2

(21) а200501525

(22) 18.02.2005

(24) 10.01.2008

(72) ШАПОВАЛОВ ОЛЕКСІЙ ВІКТОРОВИЧ, UA,
ШАПОВАЛОВА ОКСАНА МИХАЙЛІВНА, UA, ІВ-
ЧЕНКО ТАМАРА ІВАНІВНА, UA(73) ДНІПРОПЕТРОВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ, UA

(56) UA 40087 A, 16.07.2001

US 4197643 A, 15.04.1980

RU 2211873 C2, 10.09.2003

JP 62192550 A, 24.08.1987

JP 2138429 A, 28.05.1990

JP 5221732 A, 31.08.1993

JP 10251780 A, 22.09.1998

(57) Сплав на основі титану, що містить молибден,
алюміній, залізо, який **відрізняється** тим, що він
додатково містить цирконій і ванадій при такому
співвідношенні компонентів, мас. %:

молибден	5,5-5,7
алюміній	0,1-0,5
залізо	0,8-0,9
цирконій	3,0-3,5
ванадій	0,2-0,35
титан	решта.

Винахід відноситься до металургії титану і мо-
же бути використаним при виробництві титанових
сплавів для хімічної, авіакосмічної, оборонної про-
мисловості, машинобудування, ракетобудування
та медицини.

Відомі титанові сплави, леговані алюмінієм,
цирконієм і молибденом, наприклад, сплави марок
BT9, BT18 та ін. [1]. Проте їх створювали і засто-
совують як високоміцні і жароміцні сплави в авіа-
космічній, оборонній промисловості, у ракето- і
машинобудуванні. В хімічній промисловості ці
сплави не застосовували через недостатню коро-
зійну стійкість, яка обумовлена високим вмістом
алюмінію (у сплаві BT9 - до 6,5% Al; у сплаві BT18
- до 8,2% Al) при недостатньому вмісті молибдену і

неоптимальних кількостях цирконію, як-от (% по
масі) [2,3]:

	BT9	BT18
алюміній	5,8...6,5	7,2...8,2
цирконій	0,8...2,0	1,0...2,0
молибден	2,5...3,8	0,4...0,8
кремній	0,2	0,05...0,18
залізо	0,2	0,15

Найбільш близьким до сплаву, що заявляєть-
ся, по суті й отриманих результатах є сплав на
основі титану, який має не тільки задовільні меха-
нічні властивості, але і високу корозійну стійкість
[4], що дозволило успішно впроваджувати його в
хімічну промисловість. Склад і механічні властиво-
сті відомого сплаву наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад, % по масі				Механічні властивості			
Молибден	Алюміній	Залізо	Титан	Твердість по Бринеллю, НВ, МПа	Межа міцності, σ_B МПа	Відносне видовження, δ , %	Ударна в'яз- кість, KCU, МДж/м ²
6...21	0,1...1,0	0,3...0,7	Решта	345...373	1140...1350	3	0,1

Відомий сплав має високу корозійну стійкість:
у 20% розчині HCl після 1000 год випробувань
його швидкість корозії K складала 0,0259 г/м² год, у
20% H₂SO₄ K=0,008 г/м² год, у 40% H₂SO₄
K=0,0025 г/м² год. Висока корозійна стійкість дозво-

лила застосовувати його у фасонному титановому
литві. Проте відомий сплав має такі недоліки:

- дуже високий вміст молибдену, який імпорту-
ється в Україну через відсутність рудних запасів і
переробних виробництв, а також через підвищен-

(13) C2

(11) 81428

(19) UA

ня питомої маси і значного зміцнення сплаву (як α -, так і β -фаз);

- недостатня кількість сильнішого β -стабілізатора, заліза, який дозволяє збільшувати і міцність, і пластичність титану;

- відсутність у складі сплаву нейтрального щодо α - і β -фаз легуючого елемента, такого, як цирконій, який підвищує пластичність і ударну в'язкість.

У основу винаходу поставлено задачу, яка розв'язується технічним рішенням, що заявляється, котра полягає в зменшенні вмісту в сплаві дорогого імпортованого легуючого елемента молібдену, збільшенні вмісту відносно дешевого і недефіцитного елемента заліза (його вартість у 170 разів нижча за вартість молібдену) і додатковому введенні цирконію і ванадію, що дозволяє значно поліпшити механічні властивості сплаву при зберіганні його високої корозійної стійкості.

Поставлена задача вирішується тим, що титановий сплав, який містить молібден, алюміній, залізо, додатково містить цирконій і ванадій при такому співвідношенні компонентів (% по масі):

молібден	5,5...5,7
алюміній	0,1...0,5
залізо	0,8...0,9
цирконій	3,0...3,5
ванадій	0,2...0,35
титан	решта.

Введення в сплав системи Ti-Mo-Al-Fe додаткової кількості найбільш сильного β -стабілізатора заліза до 0,8...0,9% збільшує кількість β -фази в 1,5 рази і тим самим забезпечує сплав підвищення пластичності в 5 разів [5]. У той же час легування титанового сплаву такою кількістю заліза підвищує одночасно міцність (σ_B), не знижуючи ударну в'язкість (KCU), яка залишається достатньо високою. Як показано в табл. 1, відомий титановий сплав має невисокі відносне видовження ($\delta \approx 3\%$) і ударну боязкість (KCU=0,1МДж/м²).

Зменшення вмісту молібдену з 6-21 до 5,5...5,7% сприяє відповідному збільшенню питомої міцності в 1,2 рази, зниженню загальної маси виробів на 15%, зменшенню собівартості продукції на 15% і потреби в імпортованому металі (Mo).

Обидва компоненти, β -стабілізатори Mo і Fe, у кількостях, що заявляються, помітно знижують температуру поліморфного перетворення титану і збільшують кількість пластичної β -фази, завдяки чому титановий сплав можна деформувати на відміну від відомого сплаву, який використовують тільки для високорозірністийкого титанового

литва-Введення в сплав 3,0...3,5% цирконію, який є нейтральним елементом, сприяє підвищенню пластичності і схильності титанового сплаву до деформування, одночасно з невеликим підвищенням міцності, а також корозійної стійкості. Цирконій - це ізоморфний елемент відносно титану; кожний 1% Zr збільшує межу міцності σ_B на 20МПа. Ванадій істотно зміщує електрохімічний потенціал титану в позитивну сторону, тому він, розташовуючись у β -прошарках і частково в α -фазі сплаву разом із молібденом, залізом, цирконієм, забезпечує дуже високу корозійну стійкість сплаву, що заявляється. Кожний 1% V підвищує межу міцності титану на 35МПа при зберіганні його високої пластичності. Таким чином, ванадій, молібден і цирконій, маючи відповідно розчинність у α -фазі (2,5%, 0,5% і необмежену), переміщують електрохімічний потенціал у позитивну сторону -В той же час як β -стабілізатори, вони мають значну розчинність у β -фазі, тому розміщуються переважно в ній. Різниця електрохімічних потенціалів між α - і β -фазами при цьому істотно знижується, а стійкість проти корозії різко зростає. Таким чином, сплав, що заявляється, має не тільки високий рівень міцності і пластичності, але і високу стійкість проти корозії в середовищах з підвищеною агресивністю, Приклад.

У вакуум-дуговій печі ВДЛП виплавляли бінарні і багатокомпонентні титанові сплави, у яких варіювали вміст алюмінію від 0,05 до 1,1%, заліза - від 0,6 до 1,4%, молібдену - від 5,0 до 6,1%, цирконію - від 2,0 до 5,0%, ванадію - від 0,1 до 0,7%.

Зливки перековували на прутки діаметром 0,02м і відпалювали при температурі 700°C протягом 0,5год для зняття напруги. Як видно з табл. 2, залізо зміцнювало титан у бінарних сплавах, причому помітне підвищення міцності встановлено при його концентрації вище 1% з відповідним зниженням пластичності і корозійної стійкості. В той же час при вмісті заліза 0,9% пластичність залишалася високою ($\delta \approx 27\%$) при $\sigma_B = 480\text{МПа}$, KCU=1,98МДж/м² і швидкість корозії K=0,29г/м²год. (0,53мм/рік). При подальшому підвищенні вмісту заліза сплав зміцнювався, але ставав менш стійким проти корозії в 10% розчині HCl (K=0,60 мм/рік). Тому верхньою припустимою межею вмісту заліза в сплав, що заявляється, варто вважати 0,9%. Нижня межа вмісту заліза вибрана рівною 0,8% в розуміння задовільного співвідношення межі міцності ($\sigma_B = 470\text{МПа}$) із пластичністю ($\delta \approx 30\%$) та корозійною стійкістю (K=0,50мм/рік).

Таблиця 2

Сплав	Механічні властивості			Швидкість корозії в 10% HCl		
	σ_B , МПа	НВ, МПа	δ , %	KCU, МДж/м ²	г/м ² год.	мм/рік
1 Ti-0,7Fe	460	1390	31,2	2,15	0,23	0,46
2 Ti-0,8Fe	470	1410	30,4	2,00	0,26	0,50
3 Ti-0,9Fe	480	1440	27,5	1,98	0,29	0,53
4 Ti-1,0Fe	490	1480	23,7	1,80	0,36	0,60
5 Ti-1,1Fe	498	1496	19,5	1,64	0,38	0,75
6 Ti-1,4Fe	520	1560	17,0	0,95	0,40	0,79
7 Ti-0,05Al	423	1260	32,5	3,00	0,03	0,06
8 Ti-0,1Al	425	1290	32,2	2,89	0,03	0,06
9 Ti-0,3Al	435	1303	32,8	2,80	0,05	0,10
10 Ti-0,5Al	458	1314	31,0	2,75	0,08	0,16
11 Ti-0,6Al	470	1400	30,8	2,42	0,15	0,30
12 Ti-0,9Al	490	1440	30,4	1,98	0,20	0,40
13 Ti-1,0Al	496	1459	30,3	1,75	0...20	0,40
14 Ti-1,1Al	520	1500	29,8	1,53	0,20	0,40
15 Ti-5,0Mo	670	1998	14,3	0,62	0,0045	0,009
16 Ti-5,5Mo	695	2080	13,0	0,57	0,001	0,002
17 Ti-5,7Mo	705	2112	12,0	0,53	0,0005	0,001
18 Ti-5,9Mo	715	2140	11,8	0,49	0,0005	0,001
19 Ti-6,1Mo	725	2170	11,6	0,47	0,0005	0,001
20 Ti-2,0Zr	460	1370	24,4	1,09	0,010	0,020
21 Ti-3,0Zr	483	1440	24,2	0,98	0,020	0,038
22 Ti-3,5Zr	490	1468	24,0	0,97	0,030	0,060
23 Ti-4,0Zr	508	1506	23,5	0,96	0,035	0,070
24 Ti-5,0Zr	525	4570	23,0	0,93	0,035	0,068
25 Ti-0,1V	424	1280	25,0	1,14	0,012	0,024
26 Ti-0,2V	428	1286	25,2	1,13	0,011	0,022
27 Ti-0,5V	438	1312	23,4	1,07	0,010	0,020
28 Ti-0,7V	446	1332	20,0	1,06	0,009	0,018

Алюміній як α -стабілізатор розміщується переважно в α -фазі, зміцнюючи її. Оскільки алюміній підвищує температуру деформації і термічної обробки, знижує корозійну стійкість, рекомендовано вводити його в новий сплав у кількості 0,1...0,5%. Присутність алюмінію нижче 0,1% мало впливає на властивості сплаву, а вище 0,5% знижує, корозійну стійкість та ударну в'язкість.

Вміст молібдену в титані менш 5,5% не забезпечує достатню корозійну стійкість у високоагресивних середовищах, а більш 5,7% знижує відносне видовження й ударну в'язкість, а також робить сплав надто дорогим. Тому рекомендовано вводити його в сплав у кількості 5,5...5,7%.

Цирконій створює безперервний ряд твердих розчинів з α - і β -титаном, тому сприятливо впливає на показники міцності і пластичності, корозійну стійкість. Введення його в титановий сплав сприяє

зменшенню розмірів первинних зерен, завдяки чому збільшується ударна в'язкість. Рекомендується додавати цирконій в кількості 3...3,5%. При вмісті його нижче 3% сплав мало зміцнюється, вище 3,5% - починає помітно знижуватися пластичність і корозійна стійкість.

Виходячи з масиву даних механічних і корозійних властивостей, отриманих для бінарних сплавів, були виплавлені 5 багатокомпонентних сплавів, результати дослідження яких представлені в табл. 2. Оскільки стояла задача одержання корозійностійкого в дуже агресивних середовищах титанового сплаву з високою схильністю до деформування, оцінними критеріями при виборі багатокомпонентних титанових сплавів, які розглядаються, були значення $\sigma_B, \sigma_T / \sigma_B, \delta$, KCU, корозійна стійкість. Ці дані наведені в табл.3.

Таблица 3

Сплав	Механічні властивості					Швидкість корозії в 20% HCl	
	σ_B , МПа	σ_T , МПа	σ_T / σ_B , МПа	δ , %	KCU, МДж/м ²	г/м ² год	мм/рік
1 Ti-5,9Mo-1,0Al-1,1Fe-4,00Zr-0,5V	902	800	0,89	10,2	0,51	0,100	0,230
2 Ti-5,5Mo-0,1Al-0,8Fe-3,0Zr-0,2V	786	690	0,88	12,3	0,85	0,033	0,065
3 Ti-5,7Mo-0,5Al-0,9Fe-3,5Zr-0,35V	841	740	0,88	11,8	0,73	0,029	0,066
4 Ti-6,0Mo-1,2Al-1,4Fe-4,5Zr-0,7V	953	850	0,89	10,4	0,37	0,020	0,045
5 Ti-5,0Mo-0,05Al-0,6Fe-2,0Zr-0,1V	700	602	0,87	12,7	0,90	0,041	0,081

Як впливає з аналізу табл.3, найбільш високу схильність до деформування й ударну в'язкість мають сплави 2, 3, 5, якщо виходити зі значень σ_T / σ_B , δ і KCU. Проте через невисоку міцність сплаву 5 ($\sigma_B = 700$ МПа, $\sigma_T = 602$ МПа) і меншу, ніж у сплавів 2 і 3, корозійну стійкість, більш високий рейтинг мають сплави 2 (Ti-5,5Mo-0,1Al-0,8Fe-3,0Zr-0,2V) і сплав 3 (Ti-5,7Mo-0,5Al-0,9Fe-3,5Zr-0,35V).

Використаю джерела інформації

1. Глазунов С.Г., Моисеев Б.Н. Конструкционные материалы / Под ред. А.Т.Туманова. - М.: Сов. энциклопедия, 1965.-С. 328-330.

2. Шаповалова О.М., Стриха Э.М. Таблицы коррозионной стойкости титана и его сплавов в раз-

личных агрессивных средах." М.: НИИХИММАШ, 1961.-137с.

3. Конструирование и применение титанового оборудования, работающего в агрессивных средах. - М.: Из-во ЦНИИ цветной металлургии, 1972.-67с.

4. А.с. 544701 СССР, МКИ С22 С 14/00. Сплав на основе титана/ О.М. Шаповалова, Т.Н. Онищенко (СССР). - №2167419; Заявл. 11.07.75; Опубл. 30.01.77, Бюл. №4. - 3с.

5. Шаповалов О.В., Івченко Т.І. Вплив заліза на механічні властивості титанових сплавів //Вісник Академії митної служби України. - Дніпропетровськ - 2003. - №2. - С. 63-69.