



УДК 669.018.95

DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-11-2-2

**ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ
ДЛЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Н.А. Ночовная

доктор технических наук

П.В. Панин

кандидат технических наук

Е.Б. Алексеев

К.А. Боков

Ноябрь 2014

Всероссийский институт авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ) – крупнейшее российское государственное материаловедческое предприятие, на протяжении 80 лет разрабатывающее и производящее материалы, определяющие облик современной авиационно-космической техники. 1700 сотрудников ВИАМ трудятся в более чем тридцати научно-исследовательских лабораториях, отделах, производственных цехах и испытательном центре, а также в четырех филиалах института. ВИАМ выполняет заказы на разработку и поставку металлических и неметаллических материалов, покрытий, технологических процессов и оборудования, методов защиты от коррозии, а также средств контроля исходных продуктов, полуфабрикатов и изделий на их основе. Работы ведутся как по государственным программам РФ, так и по заказам ведущих предприятий авиационно-космического комплекса России и мира.

В 1994 г. ВИАМ присвоен статус Государственного научного центра РФ, многократно затем им подтвержденный.

За разработку и создание материалов для авиационно-космической и других видов специальной техники 233 сотрудникам ВИАМ присуждены звания лауреатов различных государственных премий. Изобретения ВИАМ отмечены наградами на выставках и международных салонах в Женеве и Брюсселе. ВИАМ награжден 4 золотыми, 9 серебряными и 3 бронзовыми медалями, получено 15 дипломов.

Возглавляет институт лауреат государственных премий СССР и РФ, академик РАН, профессор Е.Н. Каблов.

Н.А. Ночовная¹, П.В. Панин¹, Е.Б. Алексеев¹, К.А. Боков¹

ЭКОНОМНОЛЕГИРОВАННЫЕ ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ ДЛЯ СЛОИСТЫХ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Разработаны два опытных экономнолегированных титановых сплава: псевдо- α -(Ti-Fe-Zr-O-N) и $\alpha+\beta$ (Ti-Al-V-Fe)-класса – для создания титан-полимерных слоистых композиционных материалов, позволяющих обеспечить снижение массы на 20% по сравнению с цельнометаллическими конструкциями из алюминиевых сплавов. Новые сплавы содержат микродобавки РЗМ и обладают повышенными механическими и эксплуатационными свойствами.

Ключевые слова: *экономнолегированные титановые сплавы, металлополимерные слоистые композиционные материалы, прочность, ударная вязкость.*

N.A. Nochovnaya, P.V. Panin, E.B. Alexeev, K.A. Bokov

LOW-COST ALLOYED TITANIUM ALLOYS FOR METAL-POLYMER LAMINATES

Two pilot low-cost alloyed near- α -(Ti-Fe-Zr-O-N) and $\alpha+\beta$ (Ti-Al-V-Fe)-alloys have been developed specially for titanium-polymer laminates, which allow a 20 percent weight reduction in comparison to that of bulk aluminum-based alloys constructions. The new alloys are doped with REM and possess increased mechanical and service properties.

Keywords: *low-cost titanium alloys, metal-polymer laminates, strength, impact toughness.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Введение

Создание перспективных воздушных судов и реактивных двигателей нового поколения в равной степени требует применения новых материалов и обеспечения экономической эффективности, что отражено в «Стратегических направлениях развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года», разработанных в ВИАМ [1]. Разработка новых конструкционных материалов направлена в первую очередь на повышение удельных характеристик [2], что связано с постоянно возрастающими требованиями к весовой эффективности конструкций при обязательном условии обеспечения заданного комплекса механических и эксплуатационных свойств материалов. В связи с этим в настоящее время проводятся интенсивные исследования в области гибридных материалов нового класса – слоистых металлополимерных композиционных материалов [3]. Данные композиционные материалы имеют в своей основе тонкие листовые полуфабрикаты из легких сплавов, которые чередуются с препрегами из стекло- или углепластика. Наибольшее развитие в этой области получили так называемые СИАЛы – материалы на основе стеклопластика и алюминия [4, 5]. Помимо алюминиевых сплавов в металлополимерных композиционных материалах используются также сплавы на основе титана, что позволяет существенно повысить удельные прочностные свойства гибридного материала. Кроме того, весовая эффективность конструкций из титан-полимерных композиционных материалов дает возможность обеспечить снижение массы на 20% по сравнению с цельнометаллическими конструкциями из алюминиевых сплавов и слоистых композиционных материалов системы Ti–TiAl₃ [6, 7].

Титановые сплавы обладают непревзойденными удельными характеристиками [8], но к настоящему времени практически все возможности по увеличению прочности и снижению плотности традиционных титановых сплавов исчерпаны [9]. Кроме того, многие высокотехнологичные титановые сплавы (например, сплавы BT38, BT23, SP-700, Beta CEZ) имеют сложную систему легирования и содержат дефицитные и дорогостоящие элементы. В связи с этим данная работа посвящена разработке новых экономнолегированных титановых сплавов для применения в слоистых гибридных материалах.

Объекты и методы исследования

Композиции опытных экономнолегированных титановых сплавов (табл. 1) определены на основании предварительно проведенных патентно-технических исследований

и моделирования с помощью специализированного программного обеспечения JMatPro (Sente Software).

Таблица 1

Номинальный химический состав опытных экономнолегированных титановых сплавов

Условный номер композиции	Содержание элементов, % (по массе)							Фазовый состав
	Al	V	Fe	Zr	O, N	Gd	Ti	
1	2,0	–	1,2	1,0	–	–	Остальное	$\alpha(+\beta)$
2	–	–	$\Sigma=2,2$		0,3	–	Остальное	$\alpha(+\beta)$
3	–	–	$\Sigma=2,0$		0,3	0,2	Остальное	$\alpha(+\beta)$
4	4,4	$\Sigma=3,0$		–	–	–	Остальное	$\alpha+\beta$
5	4,3	$\Sigma=3,0$		–	–	0,3	Остальное	$\alpha+\beta$
6	4,5	1,9	1,1	–	–	0,5	Остальное	$\alpha+\beta$

Экспериментальные слитки массой ~30 кг выплавляли методом вакуумно-дуговой плавки с расходуемым электродом в печи ALD VAR L200. Для достижения химической и структурно-фазовой однородности слитков применен тройной переплав.

Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине Zwick.

Результаты и обсуждение

Концепция «экономного легирования» титановых сплавов основана на выборе таких легирующих элементов, которые имели бы относительно небольшую стоимость и/или входили бы в состав наиболее доступных лигатур. Выполнение данных условий позволяет удешевить процесс производства и, соответственно, снизить себестоимость полуфабрикатов и готовых изделий без существенной потери в механических и эксплуатационных свойствах.

К экономнолегированным титановым сплавам относятся малолегируемые сплавы, не содержащие дорогостоящих и/или дефицитных элементов (Mo, Ta, Zr, Nb, W и др.) и имеющие в основе систем легирования относительно дешевые компоненты с технической чистотой (Al, Fe, Cu и т. п.) [8–10]. При шихтовке таких сплавов часто используются доступные «естественные лигатуры» – ферротитан и феррованадий. К преимуществам экономнолегированных титановых сплавов следует также отнести широ-

кие возможности использования лома и отходов титанового производства при выплавке. Сплавы также могут быть легированы микродобавками РЗМ [11].

Однако основными недостатками этой группы сплавов являются недостаточный уровень и нестабильность свойств, вследствие чего в настоящее время они рекомендованы к применению в основном в «наземных объектах» (медицинские имплантаты, детали автомобилей и различные декоративные изделия). В последнее время с развитием металлополимерных композиционных материалов экономнолегированные сплавы титана стали рассматриваться как перспективные листовые сплавы для слоистых титаноплимерных композитов авиационного и космического назначения.

С начала 2000-х гг. в ВИАМ интенсифицированы исследования в области малолегированных титановых сплавов, и уже в 2004 г. получен патент на «Сплав на основе титана и изделие, выполненное из него» [12]. Предложенный новый экономнолегированный сплав содержит железо, азот и кислород в качестве основных легирующих элементов, а также небольшое количество молибдена для упрочнения (в % по массе): Ti – основа, (0,6–1,0) Fe, (0,3–0,6) Mo, (0,3–0,4) O, (0,04–0,05) N. Сплав имеет умеренные прочностные свойства ($\sigma_b=800–890$ МПа), хорошую пластичность ($\delta=18,4–26,8\%$) и повышенную ударную вязкость ($KCU=520–560$ кДж/м²). Данный сплав рекомендован для применения в изделиях медицинского назначения, так как обладает повышенной биологической инертностью и не содержит токсичных элементов – например ванадия. Однако основным недостатком сплава является его недостаточная низкотемпературная технологичность, что не позволяет изготавливать из него тонколистовые полуфабрикаты. Прочность сплава также недостаточна для применения его в авиационных деталях ответственного назначения.

По состоянию на первую половину 2014 г. можно выделить несколько экономнолегированных титановых сплавов, которые нашли практическое применение в различных областях машиностроительной отрасли (табл. 2).

В данной работе система легирования псевдо- α -сплава выбрана в соответствии с традиционными условиями для данной группы сплавов, т. е. необходимостью создания стабильной гомогенной структуры (>95% (объемн.) α -фазы, до 5% (объемн.) β -фазы) и повышения прочности за счет нейтральных упрочнителей.

Таблица 2

Промышленные и опытные экономнолегированные титановые сплавы

Год получения патента	Состав сплава, % (по массе)	Коммерческое обозначение	Разработчик (страна)	Источник
1999	Ti-4Al-2,5V-1,5Fe-0,25O	–	TIMET Corp. (США)	[13]
2001–2006	Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0,5Fe Ti-3Al-5V-5Mo-3Cr-0,5Fe	Ti-5553 Ti-3553	ВСМПО-АВИСМА (РФ)	[14–17]
2004	Ti-6Al-0,5...4,0Fe-0,5N-0,2O (+0,5% по массе РЗМ)	–	Daido Steel Co. (Япония)	[18]
2004	Ti-0,8Fe-0,45Mo-0,35O-0,045N	–	ВИАМ (РФ)	[12]
2005	Ti-6Al-1,8Fe-0,1Si	Ti-62S	TIMET Corp. (США)	–
2007	Ti-1Al-0,5Si-0,3Nb	–	Kobe Steel Ltd. (Япония)	[19]
2007	Ti-1Cu-0,5Nb	–	Nippon Steel Corp. (Япония)	[20]
2009	Ti-5Al-1Sn-1Fe-1Cr	Ti-5111	Baoji Titanium Ind. Co. (КНР)	–
2011	Ti-1Fe-0,35O-0,01N Ti-1Fe-0,30O-0,04N	Super-TiX800 Super-TiX800N	Nippon Steel Corp. (Япония)	[21]
2012	Ti-4Al-0,1O-0,1Hf-V, Mo, Cr, Fe	–	Messier-Dowty SA (Франция)	–
2012	Ti-6,5Al-1,7V-1,7Mo-0,4Si-0,15Fe-0,2O-0,03C	–	TIMET Corp. (США)	[22]

Псевдо- α -сплав выбранной композиции является низколегированным и содержит небольшое количество (до 1,2% по массе) эвтектоидообразующего элемента (Fe) и нейтрального упрочнителя (Zr), а также нетрадиционные α -стабилизаторы – кислород и азот, использование которых взамен обычного α -стабилизатора алюминия позволило не только эффективно стабилизировать α -фазу, но и достичь значительного эффекта растворного упрочнения. В свою очередь легирование элементами внедрения (в основном бором, азотом и/или углеродом, реже – кислородом) приводит к двойному эффекту – растворному упрочнению и дисперсионному твердению за счет выделения частиц боридов, карбидов и оксидов [23–26]. Введение в сплав микродобавок РЗМ (Gd) привело к эффективному модифицированию грубопластинчатой литой структуры.

Группа двухфазных ($\alpha+\beta$)-сплавов имеет «классическую» систему легирования Ti-Al-V-Fe: α -стабилизатор – алюминий, изоморфный β -стабилизатор – ванадий, недорогой эвтектоидообразующий β -стабилизатор – железо, а также РЗМ – гадолиний. В отожженном состоянии опытный сплав системы Ti-4,3Al-3(V+Fe)-0,3Gd содержит до 10% (объемн.) стабилизированной β -фазы. Кроме того, композиция сплава имеет существенное технологическое преимущество, так как предоставляется возможность ис-

пользовать широкую номенклатуру шихтовых материалов, включая недефицитные ферротитан и феррованадий.

Из экспериментальных слитков опытных сплавов с помощью термомеханической обработки (методом осадки) при температурах однофазной β -области получены деформированные полуфабрикаты с суммарной степенью деформации до $\sim 80\%$. Механические характеристики таких полуфабрикатов представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Механические свойства опытных экономнолегированных сплавов
(деформированные полуфабрикаты)**

Состав сплава, % (по массе)	Предел прочности, МПа	Ударная вязкость KCU, кДж/м ²
Ti-1Fe-1Zr-O-N (+Gd)	760	1055
Ti-(4-5)Al-V-Fe (+Gd)	970	616

Заключение и дальнейшие исследования

Разработаны два опытных экономнолегированных титановых сплава: псевдо- α -сплав системы Ti-1Fe-1Zr-O-N и ($\alpha+\beta$)-сплав системы Ti-(4-5)Al-V-Fe. Сплавы также содержат микродобавки РЗМ (Gd), что приводит к эффективному модифицированию структуры и увеличению механических свойств.

Дальнейшая работа в этой области будет направлена на разработку технологий термомеханической обработки сплавов для получения тонколистовых полуфабрикатов толщиной 0,4–0,8 мм, которые могут быть применены в слоистых титан-полимерных композиционных материалах. Кроме того, требуется разработка нового низко модульного сплава на основе титана специально для изготовления деталей крепления для таких композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 7–17.
2. Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. №2. С. 5–6.
3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Слоистые алюмокомпозиты СИАЛ-1441 и сотрудничество с Airbus и TU DELFT //Цветные металлы. 2013. №9(849). С. 50–53.

4. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металлополимерные композиционные материалы //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 226–230.
5. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Аниховская Л.И. Клеевые препреги для слоистых алюмокомпозитов класса СИАЛ //Труды ВИАМ. 2014. №1. Ст. 05 (viam-works.ru).
6. Краснов Е.И., Штейнберг А.С., Шавнев А.А., Березовский В.В. Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti–TiAl₃ //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 16–19.
7. Boyer R.R., Williams J.C. Developments in research and applications in the titanium industry in the USA //Proc. of 12th World Conf. on Titanium. 2011. V. I. P. 10–19.
8. Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства: Справочник. М.: ВИЛС–МАТИ. 2009. 520 с.
9. Хорев А.И., Белов С.П., Глазунов С.Г. Металловедение титана и его сплавов. М.: Металлургия. 1992. 352 с.
10. Niinomi M. Recent trends in titanium research and development in Japan //Proc. 12th World Conf. on Titanium. 2011. V. I. P. 30–37.
11. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий //Труды ВИАМ. 2013. №2. Ст. 01 (viam-works.ru).
12. Сплав на основе титана и изделие, выполненное из него: пат. 2222627 Рос. Федерация; опубл. 27.01.2004.
13. Titanium-aluminum-vanadium alloys and products made therefrom: pat. 5980655 US; publ. 09.11.1999.
14. Сплав на основе титана и способ термической обработки крупногабаритных полуфабрикатов из этого сплава: пат. 2169204 Рос. Федерация; опубл. 20.06.2001.
15. Сплав на основе титана: пат. 2169782 Рос. Федерация; опубл. 06.05.2006.
16. Titanium-based alloy: pat. EP 1882752; publ. 03.06.2009.
17. Titanium-based alloy: pat. US 6632396; publ. 14.10.2003.
18. High strength Ti alloy and its production method: pat. JP 2004010963; publ. 15.02.2004.
19. Yashiki T. Development of a high temperature oxidation-resistant titanium alloy for exhaust systems of motorcycles and automobiles //Proc. 11th World Conf. on Titanium. 2007. V. II. P. 1387–1390.

20. Otsuka H. et al. Formability of newly developed high-performance titanium alloys for automotive exhaust systems //Proc. 11th World Conf. on Titanium. 2007. V. I. P. 251–254.
21. Titanium alloy part and method of manufacturing same: pat. EP 2508643; publ. 10.10.2012.
22. Titanium alloy with improved properties: app. US 2012/0107132; publ. 03.05.2012.
23. Conrad H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium //Progress in Mat. Sci. 1981. V. 26(2–4). P. 123–403.
24. Zhu J. et al. Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys //Mat. Sci. & Eng.: A. 2003. V. 339(1–2). P. 53–62.
25. Ando T. et al. Precipitation of fine beta-phase in high nitrogen titanium alloy //Proc. 11th World Conf. on Titanium. 2007. V. I. P. 447–450.
26. Koike M. et al. Evaluation of cast Ti–Fe–O–N alloys for dental applications //Mat. Sci. & Eng.: C. 2005. V. 25(3). P. 349–356.

REFERENCES LIST

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategic directions of development of materials and technologies to process them for the period up to 2030] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 7–17.
2. Tarasov Ju.M., Antipov V.V. Novye materialy VIAM – dlja perspektivnoj aviacionnoj tehniki proizvodstva OAO «OAK» [New materials VIAM - for promising aviation equipment produced by JSC «UAC»] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №2. S. 5–6.
3. Kablov E.N., Antipov V.V., Senatorova O.G. Sloistye aljumostrukturneplastiki SIAL-1441 i sotrudnichestvo s Airbus i TU DELFT [Layered aluminum-fiberglass Sial-1441 and cooperation with Airbus and TU DELFT] //Cvetnye metally. 2013. №9(849). S. 50–53.
4. Antipov V.V., Senatorova O.G., Lukina N.F. i dr. Sloistye metallopolimernye kompozicionnye materialy [Layered metal-composite materials] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2012. №S. S. 226–230.
5. Lukina N.F., Dement'eva L.A., Anihovskaja L.I. Kleevye prepregi dlja sloistyh aljumostrukturneplastikov klassa SIAL [Adhesive prepregs layered aluminum-fiberglass class SIAL] //Trudy VIAM. 2014. №1. St. 05 (viam-works.ru).

6. Krasnov E.I., Shtejnberg A.S., Shavnev A.A., Berezovskij V.V. Issledovanie sloistogo metal-licheskogo kompozicionnogo materiala sistemy Ti–TiAl₃ [Study layered metal composite material of Ti–TiAl₃] //Aviacionnye materialy i tehnologii. 2013. №3. S. 16–19.
7. Boyer R.R., Williams J.C. Developments in research and applications in the titanium industry in the USA //Proc. of 12th World Conf. on Titanium. 2011. V. I. P. 10–19.
8. Il'in A.A., Kolachev B.A., Pol'kin I.S. Titanovye splavy. Sostav, struktura, svojstva [Titanium alloys. The composition, structure and properties]: Spravochnik. M.: VILS–MATI. 2009. 520 s.
9. Horev A.I., Belov S.P., Glazunov S.G. Metallovedenie titana i ego splavov [Physical metallurgy of titanium and its alloys]. M.: Metallurgija. 1992. 352 s.
10. Niinomi M. Recent trends in titanium research and development in Japan //Proc. 12th World Conf. on Titanium. 2011. V. I. P. 30–37.
11. Kablov E.N., Ospennikova O.G., Vershkov A.V. Redkie metally i redkozemel'nye jelyemy – materialy sovremennyh i budushhih vysokih tehnologij [Rare metals and rare-earth elements - materials for current and future high-tech] //Trudy VIAM. 2013. №2. St. 01 (viam-works.ru).
12. Splav na osnove titana i izdelie, vpolnennoe iz nego [Titanium-base alloy and article made therefrom]: pat. 2222627 Ros. Federacija; opubl. 27.01.2004.
13. Titanium-aluminum-vanadium alloys and products made therefrom: pat. 5980655 US; publ. 09.11.1999.
14. Splav na osnove titana i sposob termicheskoj obrabotki krupnogabaritnyh polufabrikatov iz jetogo splava [Titanium-base alloy and method for thermal processing of large-polufab-finished products of the alloy]: pat. 2169204 Ros. Federacija; opubl. 20.06.2001.
15. Splav na osnove titana [Titanium-base alloy]: pat. 2169782 Ros. Federacija; opubl. 06.05.2006.
16. Titanium-based alloy: pat. EP 1882752; publ. 03.06.2009.
17. Titanium-based alloy: pat. US 6632396; publ. 14.10.2003.
18. High strength Ti alloy and its production method: pat. JP 2004010963; publ. 15.02.2004.
19. Yashiki T. Development of a high temperature oxidation-resistant titanium alloy for exhaust systems of motorcycles and automobiles //Proc. 11th World Conf. on Titanium. 2007. V. II. P. 1387–1390.

20. Otsuka H. et al. Formability of newly developed high-performance titanium alloys for automotive exhaust systems //Proc. 11th World Conf. on Titanium. 2007. V. I. P. 251–254.
21. Titanium alloy part and method of manufacturing same: pat. EP 2508643; publ. 10.10.2012.
22. Titanium alloy with improved properties: app. US 2012/0107132; publ. 03.05.2012.
23. Conrad H. Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium //Progress in Mat. Sci. 1981. V. 26(2–4). P. 123–403.
24. Zhu J. et al. Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys //Mat. Sci. & Eng.: A. 2003. V. 339(1–2). P. 53–62.
25. Ando T. et al. Precipitation of fine beta-phase in high nitrogen titanium alloy //Proc. 11th World Conf. on Titanium. 2007. V. I. P. 447–450.
26. Koike M. et al. Evaluation of cast Ti–Fe–O–N alloys for dental applications //Mat. Sci. & Eng.: C. 2005. V. 25(3). P. 349–356.