

О. В. Шаповалов, кандидат технічних наук,
старший науковий співробітник, доцент кафедри
товарознавства та митної експертизи Академії
митної служби України

ВПЛИВ МОДИФІКУВАННЯ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ

Високоміцні складнолеговані титанові сплави, які широко використовуються в авіаційній, суднобудівній, військовій, ракетній техніці, мають недостатню пластичність. Ця проблема розв'я-

зується в країнах – виробниках титанових сплавів. Розглянуто порівняльні способи підвищення пластичності: стандартний – шляхом термічної обробки – та оригінальний – шляхом модифікування ітрієм. Доведено перевагу способу модифікування, який дав більше підвищення характеристик пластичності, збільшив однорідність структури і складу сплаву за відсутності витрат енергії.

High-strength complex alloy building titanic alloys which have widely use in the aviation, ship-building, military, rocket technics, possess insufficient plasticity. The given problem solves in countries producer of titanic alloys. Comparative ways of increase of plasticity are considered: standard – by thermal processing – and original – by modifying with yttrium. It is proved advantage of a way of modifying which has provided more increase of characteristics of plasticity, has increased uniformity of structure and structure to an alloy, in the absence of power consumptions.

Ключові слова. Термічна обробка, властивості титанових сплавів, пластичність, модифікування ітрієм.

Вступ. В Україні створено постійну гнучку систему державного контролю за міжнародними передачами товарів військового призначення та товарами подвійного використання, яка має забезпечити захист національних інтересів і виконання міжнародних зобов'язань щодо нерозповсюдження зброї масового знищення та засобів її доставки [1–4]. Залежно від властивостей матеріалів, технічних характеристик, способів формування, геометричних параметрів, строків експлуатації тощо продукція металургійної промисловості, машинобудування та інших галузей народного господарства, може бути використана і для розробки та виготовлення звичайних видів озброєнь, військової чи спеціальної техніки, ракетної, ядерної зброї. Саме тому міжнародні передачі таких товарів підлягають державному контролю, унеможливаючи здійснення операцій на “чорному” ринку озброєнь.

© **О. В. Шаповалов, 2009**

Ідентифікація товарів подвійного використання достатньо складна. Не можна однозначно ідентифікувати товар, коли його найменування і коди за УКТЗЕД збігаються, або призначення чи характеристики таких товарів не відповідають зазначеним у контрольних Списках експортного контролю [2, 3, 4]. Зокрема, для виробів із титану опрацювання інформації тільки про призначення, геометричні параметри, кінцеві механічні властивості та хімічний склад матеріалів, з якого виготовлено товар із визначенням марки сплаву, недостатньо. Особливо це стосується великогабаритних виробів. За наявності певного технологічного обладнання і з допомогою деяких змін у технології на останній стадії виробництва можуть бути суттєво змінені властивості матеріалу. Саме тому ідентифікація товарів, виготовлених із титанових сплавів, досить складна і потребує розуміння сутності процесу зміни властивостей.

Сплави на основі титану різного складу, з різним вмістом легуючих елементів і домішок (-X, -X-), у вигляді напівфабрикатів, поковок, відливок та інших виробів без чистової обробки можна зарахувати до товарів, що підлягають контролю. Але термічною обробкою їх можна перевести у групу товарів подвійного використання.

В авіаційній, суднобудівній, військовій, ракетній техніці широко використовують титанові сплави зі значно вищою межею міцності (σ_b) та питомою межею міцності (σ_b / γ), ніж аналогічні властивості інших сучасних металевих матеріалів. Водночас не вирішено світову проблему низьких характеристик пластичності – d і u титанових сплавів [5–8].

Актуальність роботи визначається проблемою, яка розв'язується в усіх країнах – виробниках титанових сплавів, – недостатня пластичність високоміцних складнолегованих титанових сплавів, які мають широке використання в авіаційній, суднобудівній, військовій, ракетній техніці. У статті порівняно способи підвищення пластичності: стандартний – шляхом термічної обробки – та оригінальний – шляхом модифікування ітрієм.

Доведено перевагу останнього способу модифікування, за якого підвищуються характеристики пластичності – d і u , стає більш однорідною структура і склад сплаву та відсутні технологічні енерговитрати.

Постановка завдання. Завданням дослідження є встановлення впливу модифікування на структуру й механічні властивості титанових сплавів та порівняння механічних властивостей модифікованого і термообробленого металу.

Мета цієї роботи – підвищення пластичності високоміцного титанового сплаву при збереженні його межі міцності.

Об'єктом досліджень виступає ливарний високоміцний складнолегований титановий сплав, його структура та властивості.

Предметом досліджень є перетворення структури при модифікуванні й термічній обробці.

Роботу виконано на кафедрі товарознавства та митної експертизи АМСУ і на фізико-технічному факультеті ДНУ відповідно до г/б теми № 06-160-00 “Розробка матеріалів, сировинних композитів, новітніх технологій обробки титанових сплавів і сталей на основі фазових перетворень та їх аномалій”, “ГР 0100U005236; №7-138-06 “Теоретичні основи створення неплавлених модифікаторів широкого спектру дії для обробки рідкометалевих розплавів”.

Результати дослідження. Підвищення характеристик міцності реалізовано двома шляхами:

- модифікуванням титанового сплаву в рідкому стані;
- термічною обробкою в твердому стані.

Хімічний склад сплаву до та після модифікування наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сплаву

Сплав	Хімічний склад, % мас.					Домішки, % мас.				
	Ti	Al	Mo	Zr	Fe	C	O ₂	H ₂	N ₂	Σ домішок
Немодифікований	основа	6,2	2,6	16,1	0,09	0,03	0,038	0,004	0,012	0,046
Модифікований	основа	6,0	3,2	17,1	0,09	0,03	0,018	0,004	0,010	0,023

Зміну складу сплаву після модифікування можна пояснити двома причинами:

- впливом ітрію як потужного елемента-модифікатора, що знижує вміст шкідливих домішок, особливо кисню й азоту, та сублімацією таких легколетких елементів у вакуумі, як Al, Mo, Zr;
- похибкою вимірювання.

Фазовий склад сплавів та їх перетворення вивчали методами диференціального термічного аналізу на дилатометрі марки ВДТА-8 і дилатометрі марки DPV системи “CHEVINARD”, рентгеноспектрального аналізу на дифрактометрі марки ДРОН-2М, мікроспектрального зондування: на мікроаналізаторі марки MS-46 фірми “САМЕСА” та растровому електронному мікроскопі марки JSM-840 фірми “JEOL” за стандартними методиками щодо даного типу сплавів.

При дослідженні зразків сплавів після модифікування встановлено:

- на термограмі $\Delta t - t$ °C (зміна температур – температура вимірювання) виявлено зміщення точок кривих у ділянку більш високих температур під впливом ітрію;
- зменшення кількості інтервалів метастабільного стану;
- підвищення температури поліморфного перетворення $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$.

Зміщення кривих ВДТА в ділянку більш високих температур, дуже близько до температури плавлення, свідчило про підвищення міцності міжатомних зв'язків у кристалічній ґратці немодифікованого титанового сплаву під впливом ітрію. Це саме підтверджено зменшенням кількості метастабільного стану фаз металеві системи. Підвищення температури поліморфного перетворення пояснюється не тільки збільшенням міцності міжатомного зв'язку в кристалічній ґратці титанового сплаву, але й зменшенням суми шкідливих домішок на 100 % (табл. 1, рис. 1, 2).

Під впливом домішок зазвичай знижується температура поліморфного перетворення: більш чистий від домішок метал випробовує $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ -перетворення при вищих температурах. Знайдено й надзвичайний факт – інтервал перетворень у більш чистому від домішок титановому сплаві розширився, оскільки зменшилася кількість центрів зростання нової фази та виявився ускладненим перерозподіл легуючих елементів завдяки дифузії.

Наведені експериментальні дані були інструментально підтвердженим доказом потужного ефекту модифікування сплаву під впливом ітрію при фазових $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ -перетвореннях.

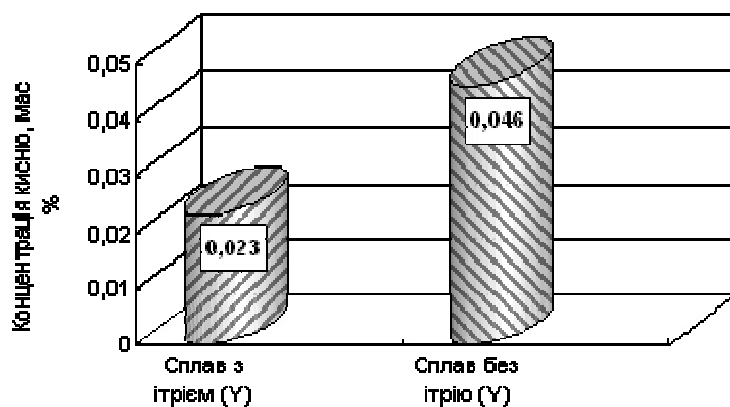


Рис. 1. Зменшення концентрації вмісту кисню в модифікованому складнолегованому титановому сплаві під впливом ітрію

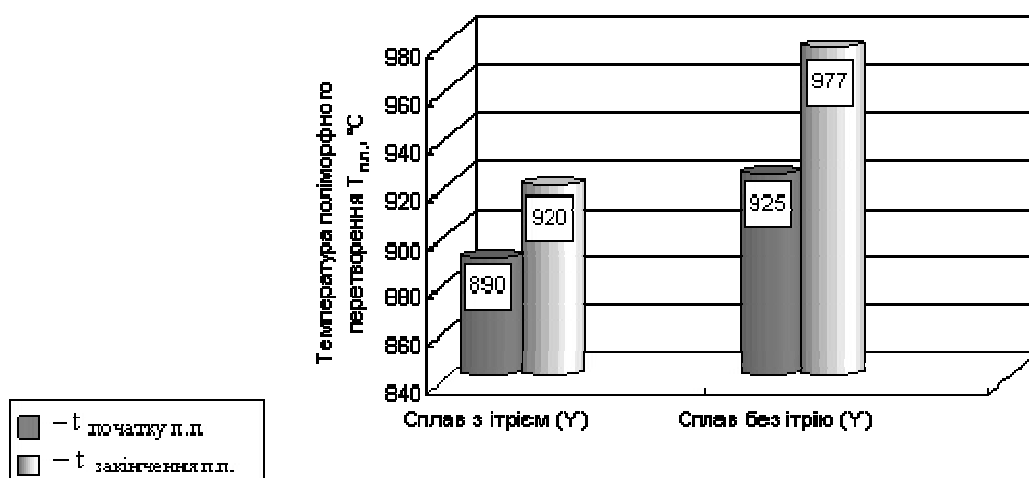


Рис. 2. Підвищення температур початку ($t_{\text{початку п.п.}}$) та закінчення ($t_{\text{закінчення п.п.}}$) поліморфного перетворення у високоміцному титановому сплаві під впливом модифікування ітрієм

Під впливом домішок зазвичай знижується температура поліморфного перетворення: більш чистий від домішок метал випробовує $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ -перетворення при більш високих температурах. Знайдено й надзвичайний факт – інтервал перетворень у більш чистому від домішок титановому сплаві розширився, оскільки зменшилася кількість центрів зростання нової фази та виявився ускладненим перерозподіл легуючих елементів завдяки дифузії.

Наведені експериментальні дані були інструментально підтвердженим доказом потужного ефекту модифікування сплаву під впливом ітрію при фазових $\alpha + \beta \leftrightarrow \beta$ -перетвореннях.

Дилатометричними дослідженнями на дилатометрі марки ВДТА-8 та дилатометрі марки DPV системи “CHEVINARD” установлені інтервали і температури метастабільних переходів щодо складнолегованого титанового сплаву після модифікування, який розглядається в роботі.

Таблиця 2

Порівняльні дані температур метастабільних переходів у модифікованому титановому сплаві

Методи дослідження	Температури метастабільних переходів, t°С																
	ВДТА-8	68	87	152	194	285	352	417	487	546	590	700	721	785	817	875	925
DPV	–	80	150	200	280	350	415	480	540	600	700	740	785	820	885	940	975

З наведених даних (табл. 2) випливає: найбільшу кількість метастабільних станів було встановлено при більш низьких температурах, що пов'язано з ускладненням дифузії легуючих елементів у складнолегованому багатокомпонентному титановому сплаві. Водночас у немодифікованому титановому сплаві (вихідному) виявлено значно більшу кількість метастабільних станів, що можна пояснити більшою неоднорідністю розподілу легуючих елементів і більшою кількістю домішок.

Дослідженнями макроструктури “дзеркала” зливків показано, що в результаті модифікування ітрієм розміри β -зерен зменшилися до 20 разів залежно від розташування уздовж діаметра зливку (рис. 3).

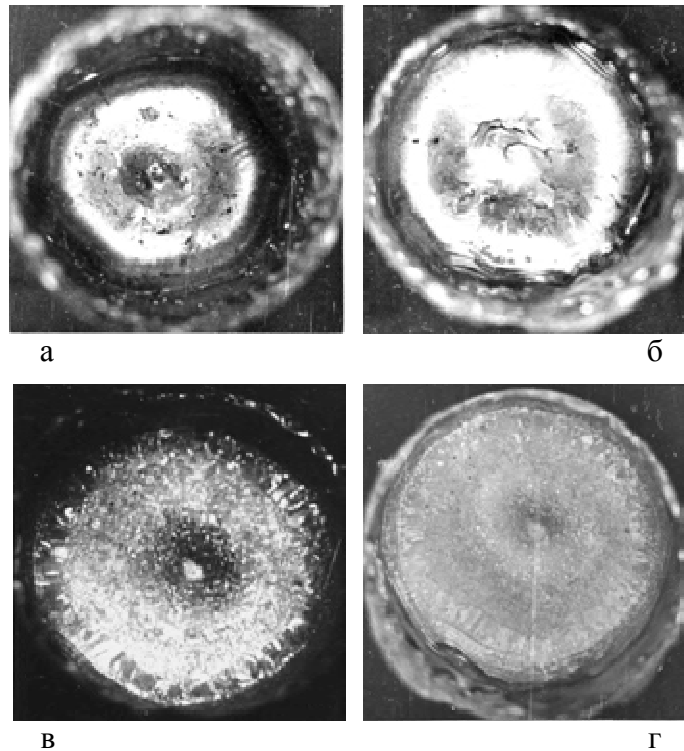


Рис. 3. Зменшення розмірів β -зерен у “дзеркалі” зливків немодифікованого титанового сплаву після першого (а) і другого (б) переплавів та модифікованого титанового сплаву після першого (в) і другого (г) переплавів, $\times 2$

Установлено, що мікроструктура у немодифікованому титановому сплаві значно більш грубодисперсна порівняно з модифікованим металом (рис. 4, 5).

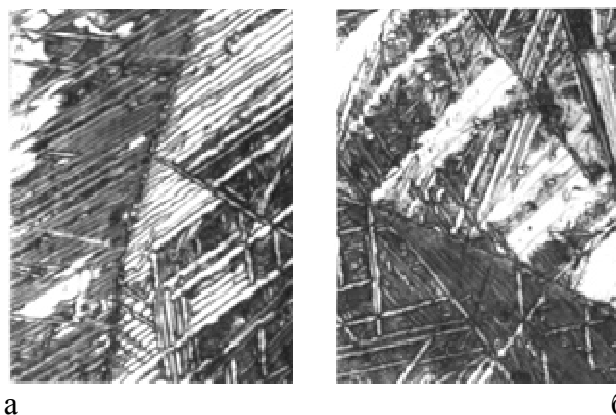


Рис. 4. Мікроструктура немодифікованого титанового сплаву, $\times 1000$

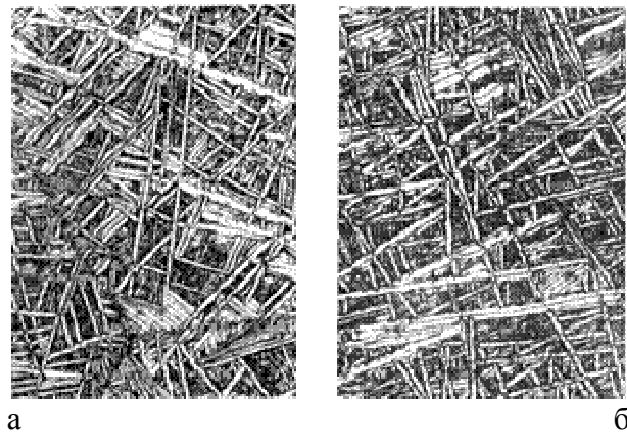


Рис. 5. Мікроструктура модифікованого титанового сплаву, $\times 1000$

Виявлено, що під впливом модифікування:

- істотно (до 20 разів) подрібнилося лите первинне зерно;
- зросла однорідність структури сплаву;
- підвищилася дисперсність структурних складових α - та β -фаз;
- зменшилася кількість та розміри ділянок, що не розпалися або слабо розпалися при поліморфному перетворенні β -фази, завдяки різкому дробленню зерен;
- значно зменшилася товщина α -пластин, що також підтверджено при мікрорентгеноспектральному зондуванні фаз.

Рентгеноспектральними дослідженнями встановлена присутність α - та β -фаз як у немодифікованому, так і в модифікованому титановому сплаві (рис. 6). Однак інтенсивність β -фази в модифікованому металі виявилася значно вищою, що мало сприяти підвищенню пластичності сплаву, через те що β -фаза відповідає за параметри пластичності.

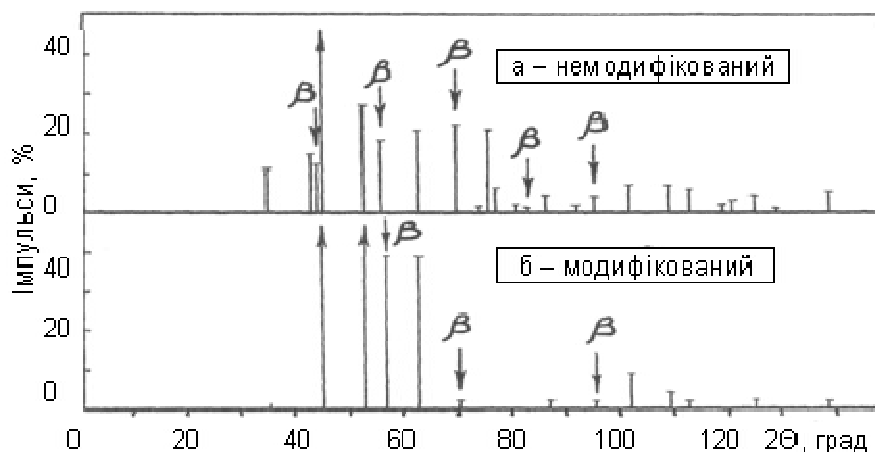


Рис. 6. Порівняльна штрих-рентгенограма немодифікованого (а) та модифікованого зразків (б) титанового сплаву

Дослідженням механічних властивостей підтверджено, що поряд з підвищенням межі міцності σ_B на 3,3 % значно зростала пластичність: ψ – на 61 %, δ – на 38 % (рис. 7). Титановий сплав зміцнювався за рахунок подрібнення структури та дисперсності фаз за механізмом зернограничного зміцнення відповідно до залежності:

$$\sigma = \sigma_0 + k\sqrt{d},$$

де σ – межа міцності модифікованого сплаву;
 σ_0 – межа міцності немодифікованого сплаву;
 k – коефіцієнт, що залежить від властивостей сплаву;
 d – середній діаметр зерна.

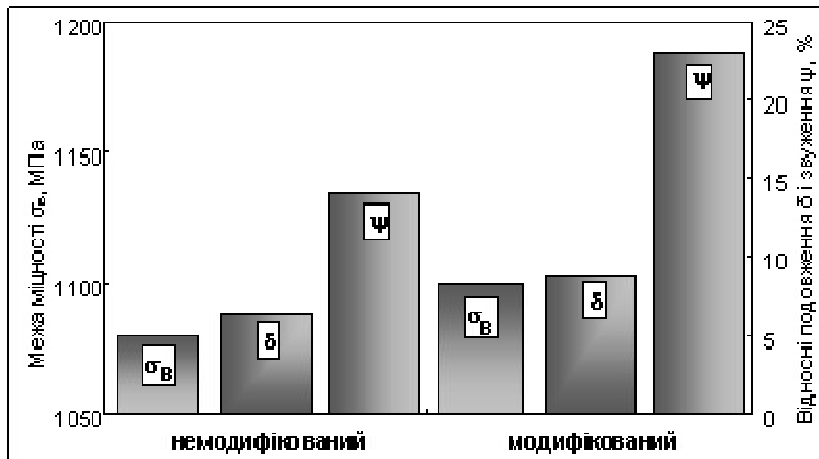


Рис. 7. Порівняльні механічні властивості немодифікованого та модифікованого зразків литого титанового сплаву

Зростання пластичності обумовлено зниженням забрудненості модифікованого сплаву за рахунок взаємодії газових домішок з ітрієм, а також за рахунок підвищення кількості β -фази через зменшення кількості α -стабілізаторів Ті (Al, O) та збільшення β -стабілізаторів (Mo, Zr). Хоча Zr є нейтральним зміцнювачем, але, як показали наші дослідження, у даному сплаві він проявляє себе більшою мірою як β -стабілізатор. Це підтверджено також мікрорентгеноспектральним зондуванням та рентгеноспектральним методом дослідження, де доведено збільшення інтенсивності β -лінії (рис. 6, 7, 8).

Унаслідок модифікування ітрієм розподіл ітрію винятково рівномірний порівняно з немодифікованим складнолегованим $\alpha + \beta$ -титановим сплавом і таким же сплавом, що модифікований церієм (рис. 8, 9).

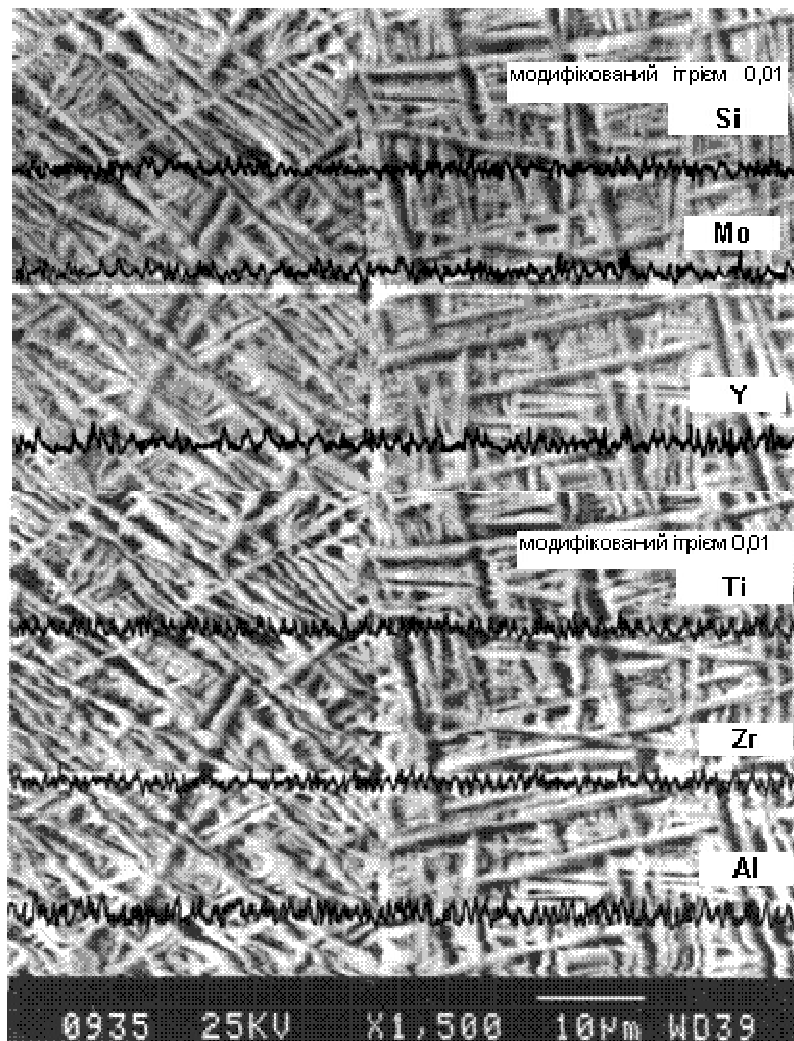


Рис. 8. Розподіл легуючих елементів у титановому сплаві, що модифікований ітрієм, $\times 1500$

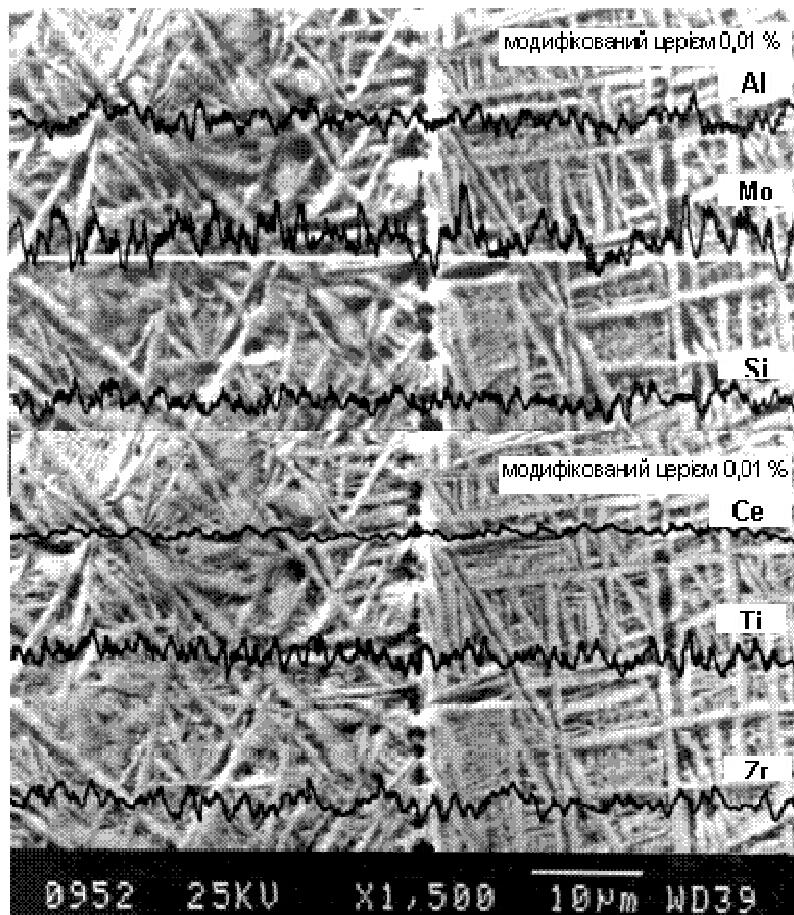


Рис. 9. Розподіл легуючих елементів у титановому сплаві, що модифікований церієм, $\times 1500$

Титановий сплав термооброблювали за режимами: нагрівання до 950°C , витримка 0,5 год, охолодження з піччю до 700°C , загартування; нагрівання до 200°C , охолодження у воді; старіння при 580°C , витримка 2 год, охолодження на повітрі. Складний режим термічної обробки пов'язаний з необхідністю зміни структури та властивостей багатогабаритних титанових напівпродуктів з литого, а не деформованого металу.

За результатами термічної обробки немодифікований сплав, що досліджувався, змінив свої параметри механічних властивостей: межу міцності σ_b – на $\delta \sigma_b = 6\%$; відносне подовження δ – на $\delta \delta = 40\%$; відносне звуження ψ – на $\delta \psi = 40\%$. Як видно з порівняння термообробленого немодифікованого та модифікованого титанових сплавів, характеристики пластичності сплавів зросли вагомніше при модифікуванні: δ – на $\delta \delta = 38\%$ та ψ – на $\delta \psi = 61\%$, приріст межі міцності був наближений за величиною як після модифікування, так і після термічної обробки. Проте, якщо врахувати витрати енергії для реалізації технології термічної обробки порівняно з модифікуванням, коли метал не піддають спеціальному нагріванню, а витрачається лише тільки енергія розплавленого металу, то зрозумілі переваги процесу модифікування.

Висновки. Таким чином, показано вперше:

- модифікування високоміцного складнолегованого титанового сплаву ітрієм знижує кількість газових домішок (O, N) та гальмує сублимацію легуючих елементів (Al, Mo, Zr);
- ітрій підвищує точки поліморфного перетворення завдяки збільшенню міцності міжатомного зв'язку в кристалічній ґратці титану;
- модифікування ітрієм зменшує число метастабільних станів у титановому сплаві;
- модифікування ітрієм до 20 разів зменшує розміри литих зерен, підвищує дисперсність структурних складових;
- модифікування ітрієм збільшує в структурі сплаву кількість пластичної β -фази при незначному збільшенні межі міцності σ_b ;
- порівняння механічних властивостей після модифікування й термічної обробки свідчить про перевагу першого внаслідок більшого зростання характеристик пластичності без витрат енергії.

Дана робота може бути корисною у практичній діяльності спеціалістів, що виконують митний та експортний контроль товарів.

Література

1. Про державний контроль за міжнародними передачами товарів військового призначення та подвійного використання [Текст] : Закон України від 20.02.2003 № 549-IV // Голос України. – 2003. – № 54.
2. Про затвердження Порядку здійснення державного контролю за міжнародними передачами товарів військового призначення [Електрон. ресурс] : Постанова Кабінету Міністрів України від 20.11.2003 № 1807. – Режим доступу : http://www.dsecu.gov.ua/control/uk/publish/article?showHidden=1&art_id=35094&cat_id=35014&ctime=1145527683062.
3. Про затвердження Порядку здійснення державного контролю за міжнародними передачами товарів подвійного використання [Електрон. ресурс] : Постанова Кабінету Міністрів України від 28.01.2003 № 86. – Режим доступу : <http://www.dsecu.gov.ua/document/37936/86.doc>.
4. Про внесення змін у додаток 2 до Порядку здійснення державного контролю за міжнародними передачами товарів подвійного використання [Електрон. ресурс] : Постанова Кабінету Міністрів України від 27 серпня 2008 р. № 755. – Режим доступу : <http://www.uarpravo.net/data2008/base02/ukr02888/index.htm>.
5. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов [Текст] / М. В. Мальцев. – М. : Металлургия, 1964. – 206 с.
6. Быков Ю. А. Пластичность и разрушение металлических судостроительных материалов [Текст] / Ю. А. Быков. – Л. : Судостроение, 1985. – 107 с.
7. Шаповалов О. В. Роль железа в титановых сплавах [Текст] / О. В. Шаповалов, Т. І. Івченко // Вісник ДНУ. – 2003. – № 7. – С. 44–49.
8. Шаповалов О. В. Модифікатори і модифікування [Текст] / О. В. Шаповалов, О. М. Шаповалова // Вісник АМСУ. – 2003. – № 4. – С. 72–78.