

12, декабрь 2015

УДК 546.82

Применение титана в машиностроении

*Александров К.Л., студент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Динамика и управление полетом ракет и космических аппаратов»*

*Научный руководитель: Горячева В.Н., к.х.н., доцент
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Химия»
fn5@bmstu.ru*

Титан и его свойства

Титан был открыт в 1790 году В.Грегором (Англия). В широком масштабе производится с 50-х годов 20-ого века. С начала 60-х годов его начали использовать в военных и коммерческих целях.

В основном применяют две промышленные марки технического титана – ВТ1-00, содержащий 99,53% Ti и ВТ1-0, содержащий 99,48% Ti. К важнейшим свойствам титана обычно относят малую плотность ($\rho_{Ti} = 4,54$ мгр/см), высокую удельную прочность, хорошую коррозионную стойкость (скорость коррозии не превышает 0,1 — 0,2 мм/год), хорошие механические и технологические свойства.

Однако, титан имеет низкий модуль упругости (почти в 2 раза меньший, чем у железа (112 ГПа), что не позволяет изготавливать из него жесткие конструкции. Также, к недостаткам титана относят низкие антифрикционные свойства, плохая обрабатываемость резанием.

Технический титан широко применяют в химической промышленности для изготовления изделий, работающих в агрессивных средах. В настоящее время как в технике используют интерметаллиды и сплавы титана.

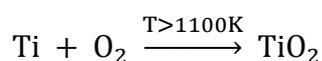
Сплавы титана, свойства и получение

Основные титановые сплавы можно сгруппировать в четыре категории, каждая из которых имеет свои отличительные свойства:

- 1) α — титановые сплавы:

Эти сплавы состоят исключительно из α – фазы, к титану добавлено значительное количество элементов для α – стабилизации. Сплавы прочные и сохраняют прочность при высоких температурах. Они хорошо свариваются, но не обрабатываются в горячем виде (так как химическая активность Ti возрастает при повышении температуры).

Наиболее распространенным видом сварки технически чистого титана и его малолегированных сплавов является дуговая сварка в среде инертного газа – Ar, He. Титан нельзя сваривать в атмосфере O_2 , так как при $T > 1100K$ Ti активно реагирует с O_2 с образованием на поверхности металла оксидной пленки (рост оксидной пленки подчиняется линейному закону), которая ухудшает его физические свойства (металл становится хрупким):



На рис. 1 приведены кривые, иллюстрирующие изменение толщины оксидной пленки δ на поверхности титана.

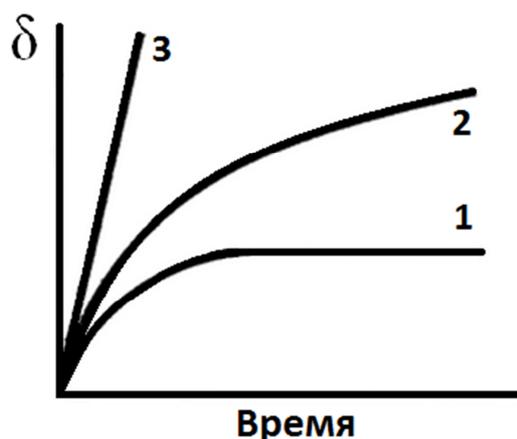


Рис. 1. Изменение закона роста оксидной пленки на титане в зависимости от температуры: 1 – $T > 350$ °C (линейный закон); 2 – $T = 650 - 850$ °C (параболический закон); 3 – $T > 850$ °C (линейный закон)

Способ аргоновой сварки был поддержан и одобрен ученым составом МВТУ им. Н. Э. Баумана. Результат по разработкам в области сварки титана был опубликован в газете «Техника молодёжи» (1951-06, страница 11, СССР). Работы по

усовершенствованию видов сварки ведутся и в настоящее время на кафедре факультета МТ «Технологии сварки и диагностики».

2) Титановые сплавы вблизи α – фазы:

Такие сплавы состоят почти из α –фазы с малым количеством β – фазы, рассеянной по α – фазе. Это достигается путем добавления небольшого количества элементов (Mo, V, Mn, Cr) – 1...2 %, стабилизирующих β – фазу. Сплавы обладают повышенной сопротивлением ползучести при температуре 450...500 °С.

3) α – β титановые сплавы:

В такие сплавы вводится достаточное количество β – стабилизаторов (Mo, V, Mn, Cr) для получения заметного количества β – фазы при комнатной температуре. Эти сплавы можно обрабатывать на твердый раствор, закалять и старить для увеличения прочности.

α – сплавы титана - это низкотемпературная (до 882 °С) полиморфная модификация Ti, кристаллизующаяся по типу ГП (гексагональной плотноупакованной) решетки с периодами $a = 0,296$ нм, $c = 0,472$ нм.

β – сплавы титана - высокотемпературные (при 900 °С) полиморфные модификации Ti, характеризующиеся ОЦК (объемно-центрированная кубическая) решеткой с периодом $a = 0,332$ нм.

α – стабилизаторы – вещества (как правило Al, Ga, N, C), вводимые в сплав металлов для стабилизации (нормализации) определенных свойств сплава.

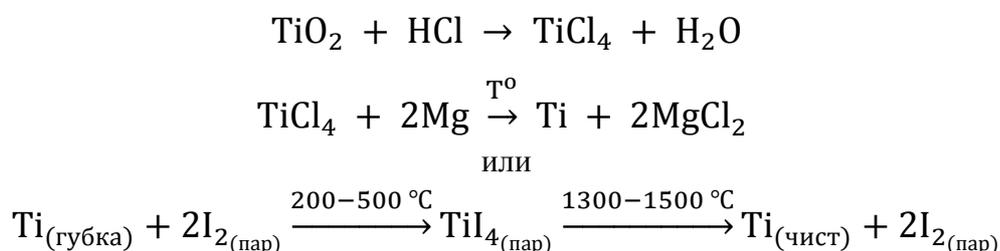
β – стабилизаторы – вещества (чаще всего Mo, V, Mn, Cr), вводимые в сплав металлов для стабилизации (нормализации) определенных его свойств.

4) β – титановые сплавы:

При добавлении к титану достаточно большого количества β – стабилизаторов (Mo, V, Mn, Cr), результирующую структуру (β – структуру), можно сделать всецело из α –фазы при комнатной температуре после закалки или в некоторых случаях охлаждением воздуха. Подобно α – сплавам, β – сплавы в холодном виде легко обрабатываются на твердый раствор, доводятся до состояния закалки и могут быть впоследствии состарены, приобретая при этом очень высокую прочность. В состоянии высокой прочности сплавы имеют низкую пластичность и плохую усталостную характеристику. В таблице ниже приведена классификация титановых сплавов по ГОСТ(19807-74).

Группа сплавов	Марка сплава	Средний химический состав, % (мас.)
α – Сплавы	BT1 – 00	Нелегированный титан
	BT1 – 0	Нелегированный титан
	BT5	Ti – 5Al
	BT5 – 1	Ti – 5Al – 2,5Sn
Псевдо- α – сплавы	OT4 – 0	Ti – 0,8Al – 0,8Mn
	OT4 – 1	Ti – 1,5Al – 1,0Mn
	OT4	Ti – 3,5Al – 1,5Mn
	BT20	Ti – 6,0Al – 2,0Mo – 1V – 1Zr
$(\alpha + \beta)$ – сплавы мартенситного класса ($K_\beta = 0,3 - 0,9$)	BT6C	Ti – 5Al – 4,0V
	BT6	Ti – 6Al – 4,5V
	BT14	Ti – 4,5Al – 3Mo – 1V
	BT16	Ti – 2,5Al – 5Mo – 5V
	BT23	Ti – 5,5Al – 2Mo – 4,5V – 1Cr – 0,7Fe
$(\alpha + \beta)$ – сплавы переходного класса ($K_\beta = 1,0 - 1,4$)	BT22	Ti – 5Al – 5Mo – 5V – 1Fe – 1Cr
	BT22И	Ti – 2,5Al – 8,5Mo – 8,5V – 1,2Fe – 1,2Cr
	BT30	Ti – 3Al – 7Mo – 11Cr
Псевдо- β сплавы ($K_\beta = 1,5 - 2,4$)	BT35	Ti – 3Al – 1,5Mo – 15V – 3Sn – 3Cr
	BT32	Ti – 2,5Al – 8,5Mo – 8,5V – 1,2Fe – 1,2Cr
	BT15	Ti – 3Al – 7Mo – 11Cr
β – Сплавы ($K_\beta = 2,5 - 3,0$)	4201	Ti – 33Mo

Промышленный способ производства титана состоит в обогащении и хлорировании титановой руды с последующим её восстановлением из четыреххлористого титана $TiCl_4$ металлическим магнием также часто применяют йодидный метод, сочетающий получение и очистку (цепочка превращений приведена ниже):



Применение титана и его сплавов в промышленности.

Авиастроение, ракетостроение

В авиа- ракетостроении наибольшую популярность получил сплав титана: Ti – 6Al – 4V (так же применяют сплавы: Ti – 5Al – 2,5Sn, Ti – 8Al – 1Mo – 1V, Ti – 6Al – 2Sn – 4Zr – Mo, Ti – 6Al – 6V – 2Sn).

Так, сплав Ti – 6Al – 4V часто используют для изготовления лопастей и дисков самолетных турбин и компрессоров, корпусов ракетных двигателей, судовых компонентов, лопаток паровых турбин, крепежных деталей, баллонов высокого давления топливных систем (азот, гелий) в ракетах, втулки несущих винтов вертолетов, валы шасси. В частности, такой сплав использовали в ракетах «Атлас», «Титан-1», «Титан-2», «Титан-3», «Аполлон», «Поларис». Процентное содержание титана в несущей конструкции разных самолетов составляет: Ил-76 и Ил-76Т – 12%, АН-148 – до 10%, Ту-334 – 8,7%, Боинг 777 – 8,5% от массы планера.

Столь значительное применение обусловлено тем, что сплавы обладают хорошей обрабатываемостью, модуль растяжения его довольно велик по сравнению с другими сплавами титана и составляет 125 ГПа (у остальных 110 ГПа), модуль сдвига 42-55 ГПа (у большинства других сплавов – 45 ГПа). Сплав имеет хорошую свариваемость (часто применяется сварка в аргоновой камере). Формы изделий для данного сплава, могут принимать самые различные конфигурации (от прутка и штамповки до проволоки), возможна тепловая обработка для получения изделий различной прочности.

Космическая промышленность

Используя эффект памяти формы, сплавы на основе интерметаллидов титана целесообразно применять, к примеру, в самораскрывающихся антеннах в космической технике, при установке самораскрывающихся заклепок в труднодоступных местах конструкции, в качестве материала изделий, многократно изменяющих свою форму при нагреве и охлаждении (клапаны, рычаги и многое другое).

Судостроение

В судостроении в основном применяют сплавы титана имеющие маркировку: ПТ-7М (Ti – 95 %, Al – 1,8 %, Zn – 2 %, Fe – 0,25 %) и ПТ-3В (Ti – 95 %, Al – 3,5 %, V – 2,5 %), (также используют Ti – 6Al – 1Mo – 2Cb – 1Ta; ОТ4 (Ti – 3,5Al – 1,5Mn), ВТ15 (Ti – 3Al – 7Mo – 11Cr)).

Данные сплавы применяются в обшивках морских судов, из них изготавливают гребные винты, теплообменники. Морские газотурбинные двигатели состоят из титановых сплавов, подводная лодка «Комсомолец» (СССР) имела титановый корпус, так как сплавы титана выдерживают высокое давление (лодка могла погрузиться на глубину до 1 км.).

Для сплавов титана характерна высокая коррозионная стойкость в морской воде (морская вода - агрессивная коррозионная среда со значением $pH = 8,3$; рис.2), хорошая сопротивляемость к эрозии и кавитации, что способствует их применению в морском деле (по усталости к морской воде Ti уступает только Pt).

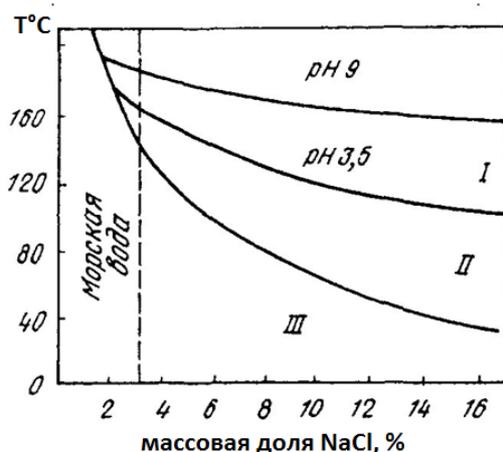


Рис. 2. Диаграмма коррозионной стойкости титана в морской воде и рассолах:
 I – питтинг и щелевая коррозия; II – щелевая коррозия; III – полный иммунитет к коррозии

По своей пассивности в кислых и других коррозионных средах сплавы титана OT4, BT15 превосходят нержавеющие стали X18H10T, что также позволяет применять их в машино- и судостроении.

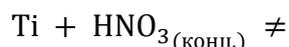
Автомобилестроение

В автомобилестроении успешно используют сплавы титана BT8 (Ti – 89 %, Al – 7 %, Mo – 3,8 %, Si – 0,2 %), OT4 (Ti – 92 %, Al – 6 %, Mn – 2 %) для изготовления следующих деталей: шатуны, впускные и выпускные клапаны, коромысла клапанов и глушителей, механизм газораспределения. Данные сплавы могут выдерживать высокие нагрузки, при этом сплав OT4 хорошо деформируется в горячем и ограниченно деформируется в холодном состояниях.

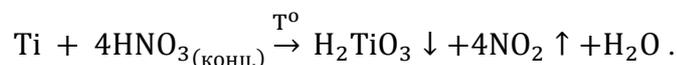
Химическая промышленность

В химической промышленности нашли широкое применение сплавы ВТ6, ВТ14, составы которых, соответственно: Ti – 6Al – 4,5V и Ti – 4,5Al – 3Mo – 1V.

В частности, оборудование из них используют в производстве хрома, хлоратов ($A_x(ClO_3)_y$), диоксида хлора (ClO_2), лимонной кислоты ($C_6H_8O_7$), в целлюлозно-бумажной промышленности, что обусловлено устойчивостью титана к хлоросодержащим окислительным средам ($Cl_2, HClO, HCl$); титановая тара считается идеальной для хранения концентрированной азотной кислоты HNO_3 - окислителя ракетного топлива, поскольку при действии $HNO_{3(конц.)}$ химическая реакция с титаном не идет, титан пассивируется:

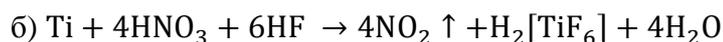
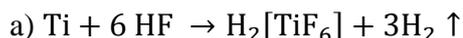


Доказано, что в этом случае упрочняется оксидная пленка и её толщина увеличивается. Однако при нагревании пассивация снимается:

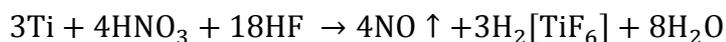


Ti устойчив к HNO_3 любой концентрации (от 10 % до 99 %), за исключением красно-дымящей, вызывающая коррозионное растрескивание Ti (реакция иногда идет со взрывом), при любой T° скорость коррозии Ti в азотнокислой среде не превышает 0,1 — 0,2 мм/год.

Так как взаимодействие Ti с HNO_3 заканчивается на стадии образования и упрочнения пленки оксида, то для травления поверхности Ti используют смесь HNO_3 и HF (плавиковой кислоты), такая смесь считается лучшим растворителем для Ti:

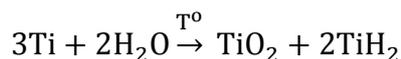


или



К примеру, на предприятиях авиамоторостроения для травления Ti используют смесь следующего состава: 175 г/л азотной кислоты и 100 г/л плавиковой кислоты.

Титан разлагает воду при повышенных температурах:



Данную реакцию часто применяют для химической очистки инертных газов (Ar, He).

Титановые контейнеры служат для захоронения радиоактивных отходов, поскольку титан, обладая легкостью соединения и довольно высокой коррозионной стойкостью, не дает контейнеру разрушаться и препятствует радиолизу подземных вод.

Пищевая промышленность

В пищевой промышленности, главным образом, для изготовления центрифуг, емкостей для хранения продукции, установок работающих со щелочами и кислотами, фильтрующих элементов в фильтрах, утилизационных установок используют сплав ВТ1-0 (нелегированный сплав с суммой примесей $\leq 0,30$ %).

Из сплава ВТ1-0 изготавливают центрифуги, емкости для хранения продукции, установки, контактирующие с щелочами и кислотами, фильтрующие элементы в фильтрах, утилизационные установки.

Применение такого сплава в данной отрасли объяснимо тем, что ВТ1-0 обладает высокой коррозионной стойкостью в различных средах, так же не дает портиться продуктам при контакте со сплавом (как, например, сталь) и не придает пище ни постоянного запаха, ни вкуса, ни цвета.

Обладающий довольно высокой пластичностью и вязкостью при низких температурах, титановый сплав применяется в криогенных схемах.

Медицина

В среднем, в органах человека содержание титана составляет 0,2 мг на 100 гр. ткани. Суточное поступление Ti в организм человека составляет $\approx 0,85$ мг; соединения титана выводятся из организма с мочой. Из всех органов человека наибольшая концентрация титана обнаружена в селезенке, надпочечниках, щитовидной железе. Титан участвует в процессе образования эритроцитов в костном мозге, в синтезе гемоглобина, в процессе формирования иммунитета.

Широкое применение в медицине нашли сплавы титана ВТ6 (Ti – 6Al – 4,5V), ВТ14 (Ti – 4,5Al – 3Mo – 1V), в частности, для протезирования плечевых, бедренных, коленных суставов, соединения и сращения переломов, изготовления хирургических инструментов. Данные сплавы обладают высокими легированными свойствами, высокой усталостной прочностью, легкостью соединения, малым весом (плотность ρ_{Ti} в 1,5 раза меньше, чем у стали; вес меньше, чем у аналоговых изделий из стали), биологической инертностью к тканям человека.

Вывод

Титан и его сплавы широко применяются в разных отраслях промышленности благодаря особым механическим и химическим свойствам. Сегодня почти все трубы, используемые в производстве самолетов и в космической промышленности, сделаны из

сплава 3-2,5 (3 % Al; 2,5 % V; 94,5 % Ti, марка ПТ–3В). Сплавы титана применяют и в гражданской промышленности, из них изготавливают лыжные палки, теннисные ракетки, лопаты. Открытие у интерметаллида TiNi (55 % Ti и 45 % Ni) явления памяти формы способствовало улучшению физических показателей изделий и деталей. Титан физиологически безвреден.

Список литературы

1. Адаскин А.Д., Седов Ю.Е., Онегина А.К., Климов В.Н. Материаловедение в машиностроении. М.: Юрайт, 2012. 533 с.
2. Болтон У. Конструкционные материалы: металлы, сплавы, полимеры, керамика, композиты: «Карманный справочник». 4-е изд. М.: Додека XXI, 2011. 310 с.
3. Коршунов А.В. Закономерности взаимодействия металлов с азотной кислотой и снижение выделения оксидов азота: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2000. 16 с.
4. Хачин С.В. Мартенситные превращения в интерметаллидах титана и функциональные свойства памяти формы и сверхэластичности: дис. ... канд. техн. наук. М., 2008. 23 с.
5. Куренных Т.Е. Диффузия кислорода в альфа-титане: автореф. дис. ... канд. физ-мат. наук. Екатеринбург, 1992. 7 с.
6. Кунгурцев М.С. Закономерности формирования структуры и физико-механических свойств титана при температурном воздействии: дис. ... канд. техн. наук. Белгород, 2012. 9 с.
7. Таранишин А.А. Закономерности влияния химического состава и структуры на анизотропию механических свойств полуфабрикатов из α – и $(\alpha + \beta)$ – сплавов титана: дис. ... канд. техн. наук. М., 2006. 8 с.
8. Касаткина И.В. Коррозионная устойчивость малолегированных сплавов титана с никелем и вольфрамом в растворе серной кислоты: автореф. дис ... канд. хим. наук. М., 1995. 8 с.
9. Оленева О.А. Процессы структурообразования в сварных соединениях сплавов титана при термической и термомеханической обработке: дис ... канд. техн. наук. Екатеринбург, 2003. 6 с.
10. Долотов Б.И. Повышение эффективности процессов сварки вольфрамовым электродом в инертных газах титановых балочных и панельных конструкций летательных аппаратов: дис. ... канд. техн. наук. Комсомольск-на-Амуре, 2010. 267 с.

11. Якушина Е.Б. Исследование физико-химических и коррозионных свойств наноструктурного титана для применения в технике и медицине: дис. ... канд. техн. наук. Уфа, 2009. 39 с.
12. Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. М.: Машиностроение, 1990. 400 с.
13. Шоршоров М.Х. Metallovedenie svarki, stali i spлавов титана. М.: Наука, 1965. 337 с.
14. Жиляев В.А., Штин А.П. Взаимодействие карбонитридов, оксикарбонитов и оксинитридов титана с концентрированными минеральными кислотами // Журнал неорганической химии. Т.48, № 8. 2003. С.1402 -1408.
15. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана: сульфаты, фториды, фторосульфаты, Л.: Наука, 2006. 302 с.
16. Сергеев В.В., Галицкий Н.В. Metallurgiya титана. М.: Metallurgiya, 1971. 320 с.