

УДК 621.78:669.295

КОРОЗИЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНУ, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

*I. М. ПОГРЕЛЮК¹, О. В. ОВЧИННИКОВ², А. А. СКРЕБЦОВ²,
Х. С. ШВАЧКО¹, Р. В. ПРОСКУРНЯК¹, С. М. ЛАВРИСЬ¹*

¹ *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;*

² *Запорізький національний технічний університет МОН України*

Досліджено швидкість корозії титану, отриманого методом порошкової металургії, у водних розчинах неорганічних кислот. Встановлено, що після додавання гідриду титану у вихідну порошкову суміш зростає щільність матеріалу і зменшується фактична площа контакту з агресивним середовищем, а отже, підвищується корозійна тривкість. Однак не виявлено чіткого взаємозв'язку між вмістом гідриду титану у вихідній порошоків суміші та швидкістю корозії компактованого матеріалу.

Ключові слова: *порошкова металургія, гідрид титану, мікроструктура, швидкість корозії, хлоридна та сульфатна кислоти.*

Вибір титанових сплавів для виготовлення виробів хімічної промисловості обумовлений їх підвищеною корозійною тривкістю, що дає можливість максимально знизити експлуатаційні витрати і збільшити безаварійність роботи механізмів і машин. Традиційно такі вироби отримують методами лиття і деформаційної обробки, що досить затратно. Знизити їх вартість можна методом порошкової металургії, зокрема спіканням, що забезпечує виготовлення виробів складної форми з мінімальними відходами. Проте через присутність пор у фінішному продукті, що є технологічним недоліком компактування порошкових сумішей, зростає площа контактування матеріалу зі середовищем, а отже, погіршуються корозійні властивості [1–7].

Мета праці – оцінити вплив компонентного складу вихідних порошкових сумішей на корозійну тривкість спеченого титану в хлоридній та сульфатній кислотах.

Методика випробувань. Досліджували зразки технічно чистого титану ВТ1-0, отримані методом порошкової металургії. Вихідна суміш складалася з порошку титану марки ПТ5-1 (фракція 0,50/+0,16; ТУ У 14-10-026-98) та гідриду титану губчастого (ТУ У 24.1-00194731-036:2010). Вивчали суміші цих порошків різної пропорції (100/0; 30/70; 50/50; 70/30; 0/100), які готували за допомогою відцентрового млина, забезпечуючи рівномірність змішування компонентів. Порошок чи суміш порошків пресували на гідравлічному пресі за навантаження 700 МПа. Спікали заготовку у вакуумній електропечі СНВЭ-1.3.1/16ИЗ за температури 1200...1300°C, витримували 3 h та охолоджували разом з піччю. Вакуум 13,3 Па. Заготовки отримували у вигляді паралелепіпедів, які різали електроерозійним способом до розмірів 10×15×2 mm. Поверхню зразків шліфували і полірували, а також порівнювали зі зразками титану ВТ1-0, отриманими за традиційною технологією.

Суміші порошків титану марки ПТ5-1 і його гідриду різних пропорцій вибирали, щоб порівняти вплив вихідного складу на структуру компактованих зразків, а відтак, і на їх корозійну тривкість. Для дослідження мікроструктури поверхневих шарів і матриці сплаву та аналізу топографії кородованої поверхні використовували металографічний мікроскоп “Eriquant”, оснащений камерою та комп’ютерною приставкою з фіксацією зображення у цифровому вигляді, та сканувальний електронний EVO 40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy. Об’ємну частку пор визначали лінійним методом як відношення суми довжин ліній, що перетинають пори, до загальної довжини всіх ліній [8].

Швидкість корозії розраховували гравіметричним методом за зміною маси зразків після експозиції в агресивному середовищі. Досліджували 60 днів у 20%-му розчині хлоридної кислоти та 40%-му сульфатної. Результати досліджень обробляли методами математичної статистики.

Результати досліджень. Зразки компактованого порошку титану у розчині хлоридної кислоти кородували інтенсивно. Відразу втрачали масу, причому після витримки дев’ять діб (216 h) цей процес монотонно пришвидшувався (рис. 1a). Швидкість корозії порошкового спеченого титану після 23 діб становила $5,276 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, що на два порядки вище, ніж титану, отриманого традиційно ($0,049 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$). Після 552 h випробувань спечені зразки практично розчинилися. Слід зауважити, що їх пористість порівняно з виготовленими компактуванням порошку титану з додаванням порошку його гідриду найбільша. Зокрема, в структурі спеченого матеріалу на основі гідриду титану середній розмір пор не перевищує $5 \text{ }\mu\text{m}$, що в 3–4 рази менше, ніж для зразків з порошку титану. Отже, зі збільшенням його вмісту у вихідній суміші розміри пор зменшуються.

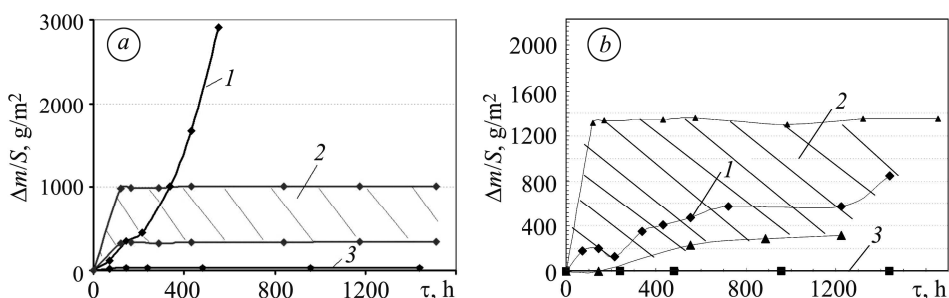


Рис. 1. Кінетика втрати маси зразків спеченого порошкового титану BT1-0 у 20%-му розчині хлоридної (a) та 40%-му сульфатної (b) кислот: 1 – компактовані з порошку титану ПТ5-1; 2 – компактовані зі суміші порошку титану та його гідриду; 3 – отримані традиційно.

Fig. 1. Weight loss kinetics of sintered titanium powder samples (BT1-0) in 20% solution of hydrochloric (a) and 40% solution of sulfuric acids (b): 1 – synthesized with titanium powder PT5-1; 2 – synthesized with a mixture of titanium powder and titanium hydride; 3 – obtained by traditional technology.

З додаванням порошку гідриду титану у вихідну суміш тривкість до корозії підвищується у 1,7–5,6 рази (див. таблицю), що можна пояснити зменшенням розмірів пор і їх кількості, бо саме вони сприяють попаданню агресивного середовища вглиб металу, через що збільшується фактична площа його контактування з матеріалом. Однак чіткої залежності між вмістом гідриду титану у вихідній порошкній суміші і швидкістю корозії компактованого матеріалу не виявили (рис. 1a). Усі тестовані зразки пасивують після 400 h випробувань. За подальшої витримки швидкість корозії стабілізується.

Зразки спеченого титану BT1-0, компактованого з порошку титану ПТ5-1, в розчині сульфатної кислоти починають кородувати вже через три доби, про що свідчать результати дослідження швидкості корозії ваговим методом (рис. 1*b*). Після триваліших експозицій корозійні втрати стабілізуються, а вже на 50 добу стрімко збільшуються. Швидкість їх корозії 0,801 g/(m²·h), що на два порядки вище, ніж для титану BT1-0, отриманого традиційно (0,001 g/(m²·h)). Після додавання порошку гідриду титану у вихідну суміш очікуваного падіння швидкості корозії у розчині сульфатної кислоти не виявлено (див. рис. 1*b* і таблицю). Тонка природна оксидна плівка, яка неминуче з'являється на поверхні, не захищає титанову матрицю від корозивного середовища. Тестовані зразки тут пасивують після 400...500 h випробувань, а за тривалої витримки втрати маси стабілізуються (рис. 1*b*).

Швидкість корозії титану K у 20%-му розчині хлоридної кислоти і 40%-му сульфатної, отриманого методом порошкової металургії

Вміст TiH ₂ у вихідній порошковій суміші, %	K, g/(m ² ·h)	
	432 h	1176 h
0	3,87 / 0,949	- / -
5	1,33 / -	0,49 / -
15	2,07 / -	0,77 / -
20	0,69 / 0,03	0,29 / 0,96
30	2,33 / 0,02	0,86 / 0,74
50	1,11 / 3,10	0,41 / 1,02
70	1,57 / 2,14	0,63 / -

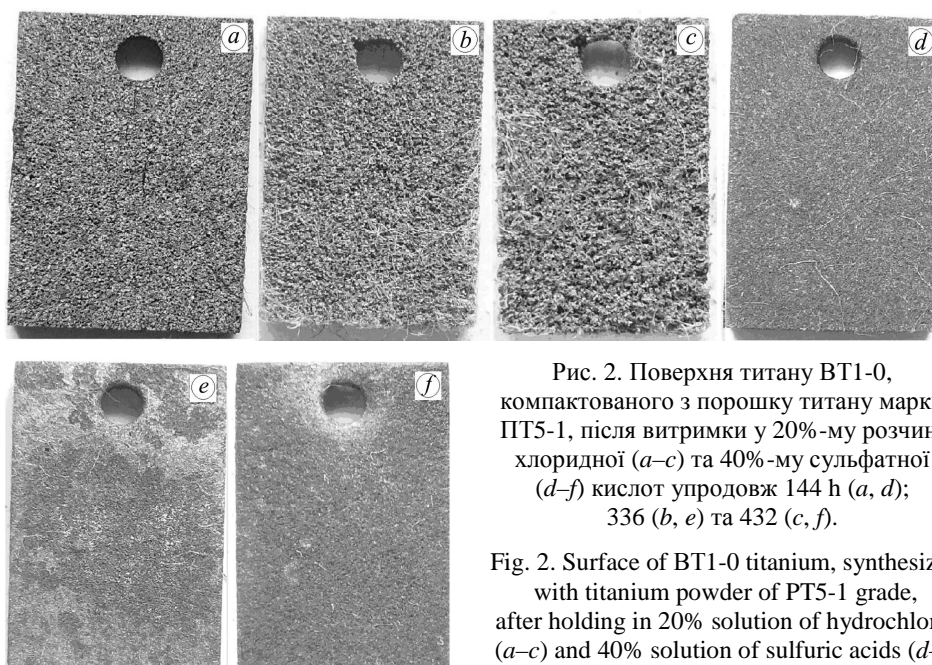


Рис. 2. Поверхня титану BT1-0, компактованого з порошку титану марки ПТ5-1, після витримки у 20%-му розчині хлоридної (а-с) та 40%-му сульфатної (d-f) кислот упродовж 144 h (a, d); 336 (b, e) та 432 (c, f).

Fig. 2. Surface of BT1-0 titanium, synthesized with titanium powder of PT5-1 grade, after holding in 20% solution of hydrochloric (a-c) and 40% solution of sulfuric acids (d-f) for 144 h (a, d); 336 (b, e) and 432 (c, f).

Після додавання гідриду титану у вихідну суміш корозійна тривкість спеченого титану зростає. Поверхня зразків, компактованих з титанового порошку ПТ5-1, після витримки у розчині хлоридної кислоти уражена сильніше, ніж компактованих з порошкових сумішей титану і його гідриду (рис. 3).

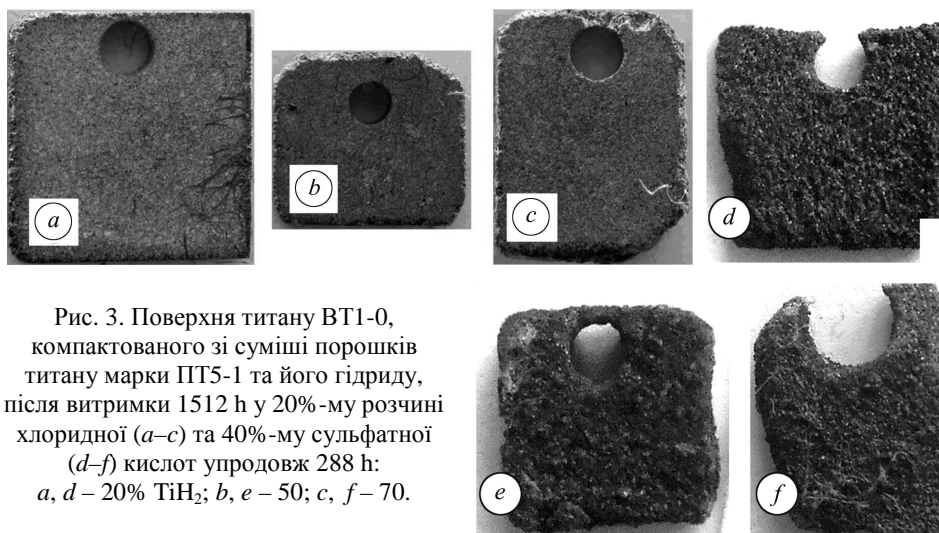


Рис. 3. Поверхня титану BT1-0, компактованого зі суміші порошків титану марки ПТ5-1 та його гідриду, після витримки 1512 h у 20%-му розчині хлоридної (a-c) та 40%-му сульфатної (d-f) кислот упродовж 288 h: a, d – 20% TiH₂; b, e – 50; c, f – 70.

Fig. 3. Surface of BT1-0 titanium, synthesized with the mixture of powdered titanium of grade PT5-1 and its hydride, after holding for 1512 h in 20% solution of hydrochloric (a-c) and 40% solution of sulfuric acids for 288 h (d-f): a, d – 20% TiH₂; b, e – 50; c, f – 70.

Згідно з результатами металографічних досліджень поверхня зразків, компактованих зі суміші порошків титану марки ПТ5-1 та його гідриду, після витримки у розчині H₂SO₄ уражена помітніше, ніж зразків, компактованих з порошку ПТ5-1 (рис. 3d-f).

Таким чином, можна припустити, що суттєво на корозійну тривкість впливають відкриті пори, які виходять на поверхню матеріалу (рис. 4), оскільки збільшують площу контактування матеріалу з агресивним середовищем. Тому, незважаючи на підвищення щільності матеріалу, достовірно встановити показник швидкості корозії дуже важко, бо передбачити утворення пор неможливо.

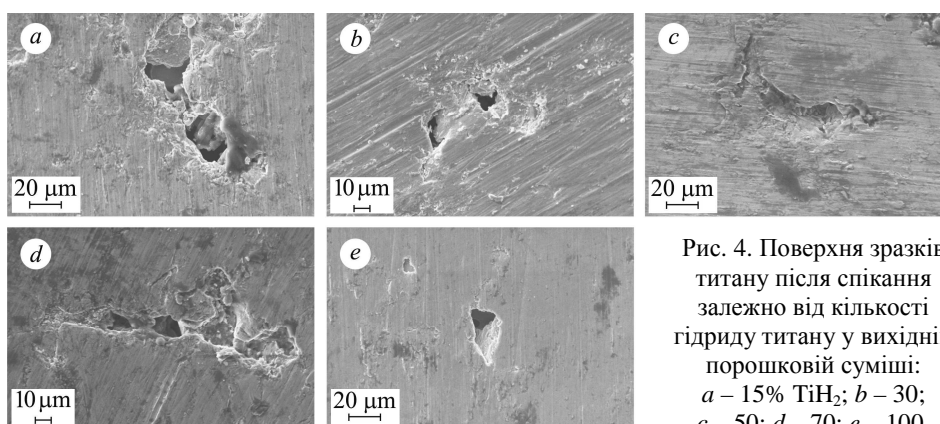


Рис. 4. Поверхня зразків титану після спікання залежно від кількості гідриду титану у вихідній порошковій суміші: a – 15% TiH₂; b – 30; c – 50; d – 70; e – 100.

Fig. 4. Surface of the titanium samples after sintering depending on the amount of titanium hydride in the starting powder mixture: a – 15% TiH₂; b – 30; c – 50; d – 70; e – 100.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що у компактованій структурі на основі порошку гідриду титану середній розмір пор не перевищує 5 μm , тобто в 3–4 рази менше, ніж у зразках на основі порошку титану марки ПТ5-1. З його додаванням у вихідну суміш тривкість до корозії у 20%-му розчині хлоридної кислоти підвищується в 1,7–5,6 рази. У 40%-му розчині сульфатної кислоти вплив компонентного складу вихідної порошкової суміші на корозійну тривкість спеченого титану більше негативний, ніж позитивний. За вмісту 50 та 70% порошку гідриду титану тривкість до корозії компактованого титану зменшується втричі.

РЕЗЮМЕ. Исследована скорость коррозии титана, полученного методом порошковой металлургии, в водных растворах неорганических кислот. Установлено, что после добавления гидрида титана в исходную порошковую смесь повышается плотность материала и уменьшается фактическая площадь контакта с агрессивной средой, а следовательно, улучшается коррозионная стойкость. Однако не обнаружено четкой взаимосвязи между содержанием гидрида титана в исходной порошковой смеси и скоростью коррозии компактированного материала.

SUMMARY. Corrosion rate of the titanium obtained by powder metallurgy method in aqueous solutions of inorganic acids was studied. It was established that the addition of titanium hydride to the starting powder mixture can effectively increase the density of the material and reduce the actual contact area with aggressive environment, and thus, improve corrosion resistance. However, a clear relationship between the content of titanium hydride in the initial powder mixture and the corrosion rate of the synthesized material was not found.

1. Moxson V. S., Senkov O. N., and Froes F. H. Innovations in titanium powder processing // J. of the Minerals. Metals & Mat. Soc. – 2000. – **52**, № 5. – P. 23–26.
2. The technologies of titanium powder metallurgy / F. H. Froes, S. J. Mashl, V. S. Moxson, J. C. Hebeisen, and V. A. Duz // J. of the Minerals. Metals & Mat. Soc. – 2004. – **56**, № 11. – P. 46–48.
3. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, В. С. Бондарева, В. С. Моксон, В. А. Дузь // Наука та інновації. – 2005. – № 2. – С. 44–57.
4. Amogo V., Reig L., and Busquest D. J. Analysis of bending strings of porous titanium processed by space holder method // Powder Metallurgy. – 2011. – **54**. – P. 67–70.
5. Гидридные системы: Справ. / Б. А. Колачев, А. А. Ильин, Б. А. Лавренко, Ю. В. Левинский. – М.: Металлургия, 1992. – 350 с.
6. Определение скорости коррозии спеченного порошкового никеля в кислом хлоридном растворе / В. И. Кичигин, М. В. Полякова, О. П. Кощеев, А. И. Рабинович // Защита металлов. – 2003. – **39**, № 5. – С. 1–6.
7. Скребицов А. А. Повышение механических и служебных свойств спеченных титановых сплавов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Запорожье, 2015. – 154 с.
8. Салтыков С. А. Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1976. – 272 с.

Одержано 26.06.2016