

УДК 669.295:621.785:620.193:621.78

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ ТИТАНУ ВТ1-0 ТА СПЛАВУ ВТ6, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

І. М. ПОГРЕЛЮК¹, Д. Г. САВВАКІН², Х. Р. МЕЛЬНИК¹, О. О. СТАСЮК²,
О. В. ОВЧИННИКОВ³, С. М. ТКАЧЕНКО³, О. О. ОСИПЕНКО⁴

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

² Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ;

³ НУ "Запорізька політехніка";

⁴ ТОВ "Запорізький титано-магнієвий комбінат"

Оцінено корозійну тривкість титану ВТ1-0 та сплаву ВТ6 (Ti–6Al–4V) зі залишковою поруватістю 1, 3 та 4%, отриманих холодним пресуванням та спіканням порошку гідриду титану у вакуумі, у 10-, 20- та 30%-их водних розчинах хлоридної кислоти. Одержані результати порівняно з даними про корозійну тривкість матеріалів, виготовлених за традиційною технологією. Виявлено, що титан та сплав, отримані за порошковою металургією, розчиняються швидше в концентрованих розчинах хлоридної кислоти, ніж традиційні. Інтенсивність корозійного розчинення зростає зі збільшенням залишкової поруватості спечених матеріалів та концентрації хлоридної кислоти. Корозійні характеристики титану та сплаву зі залишковою поруватістю 1 та 3%, незалежно від технології виготовлення, суттєво не відрізняються, хоча тривкість до корозії сплаву дещо підвищується. Корозійна тривкість спеченого сплаву ВТ6 (Ti–6Al–4V) з 4% залишкової поруватості вдвічі вища, ніж титану.

Ключові слова: порошкова металургія, титан, сплав Ti–6Al–4V, залишкова поруватість, швидкість корозії, хлоридна кислота.

Corrosion resistance of c.p. titanium and Ti–6Al–4V titanium alloy with the residual porosity of 1, 3 and 4% prepared by cold pressing and sintering of titanium hydride powder in a vacuum was estimated in 10; 20 and 30% aqueous solutions of hydrochloric acid. The given results were compared with corrosion resistance of c.p. titanium and alloy prepared by traditional technology. It is shown that c.p. titanium and alloy, prepared by powder metallurgy method, dissolves faster in concentrated solutions of hydrochloric acid than the ones prepared by traditional technology. The intensity of corrosion dissolution increases with increasing residual porosity of sintered materials and concentration of hydrochloric acid. The corrosion characteristics of c.p. titanium and Ti–6Al–4V alloy with a residual porosity of 1 and 3%, regardless of preparation technology, do not differ significantly, although there is a tendency to increase the corrosion resistance of the alloy compared to c.p. titanium. The corrosion resistance of sintered Ti–6Al–4V alloy with 4% residual porosity is twice as high as c.p. titanium.

Keywords: powder metallurgy, c.p. titanium, Ti–6Al–4V alloy, residual porosity, corrosion rate, hydrochloric acid.

Вступ. Традиційно титанову металопродукцію (листи, труби та різні профілі) виготовляють електродуговим вакуумним переплавленням титанової губки з подальшим деформаційним обробленням. Підвищують коефіцієнт використання металу методом порошкової металургії [1–3], яка дає можливість компактувати дисперсні системи за кімнатної температури з подальшою вакуумною консолідацією та формувати сплави заданого складу та вироби з них необхідної геометрич-

ної конфігурації. Внаслідок цього суттєво знижується собівартість і зменшуються втрати матеріалу порівняно з традиційним підходом. Варіюючи під час синтезу розміри порошкових частинок гідриду титану, тиск їх пресування, температуру спікання, вдається отримувати різні структурні стани спеченого матеріалу з різною залишковою поруватістю [4].

Критерієм оцінки експлуатаційної придатності матеріалу в умовах впливу корозії є їх тривкість в агресивних середовищах. Якщо вона для матеріалів, отриманих традиційно, добре вивчена, то інформація про корозійні властивості титану та його сплавів, синтезованих методом порошкової металургії в агресивних середовищах, обмежена [5–7].

Мета дослідження – оцінити корозійну тривкість у висококонцентрованих розчинах хлоридної кислоти технічно чистого титану ВТ1-0 та його сплаву ВТ6, одержаних методом порошкової металургії.

Матеріали та методи випроб. Досліджували зразки з цих матеріалів, одержані методом холодного пресування та вакуумного спікання порошку гідриду титану TiH_2 в Інституті металофізики ім. Г. В. Курдюмова (табл. 1). Різну залишкову поруватість зразків забезпечували, змінюючи дисперсність вихідного порошку (0...200 μm), тиск пресування (150; 470 та 650 МПа) та температуру спікання (1050; 1200 та 1350°C). Витримували під час спікання 4 h. Вакуум 13,3 Ра. Заготовки у вигляді паралелепіпедів 65×10×10 mm доводили до розмірів 10×15×2 mm. Так одержані матеріали характеризувались особливою мікроструктурою зі залишковими порами (рис. 1). Їх густину визначали гідростатичним зважуванням, загальну поруватість – за відношенням вимірної густини матеріалу до теоретичної титану ВТ1-0 (4,51 g/cm^3) та сплаву ВТ6 (4,45 g/cm^3). Для виявлення мікроструктури матеріалу і морфології окремих кристалітів шліфовані поверхні обробляли травником Кролла.

Таблиця 1. Густина (ρ), поверхнева мікротвердість ($H^n_{0,49}$) та шорсткість поверхні (R_a) зразків титану ВТ1-0 та титанового сплаву ВТ6, отриманих традиційно та методом порошкової металургії

Залишкова поруватість P , %	ВТ1-0			ВТ6		
	ρ , g/cm^3	$H^n_{0,49}$, GPa	R_a , μm	ρ , g/cm^3	$H^n_{0,49}$, GPa	R_a , μm
*	4,51	2,24	0,08	4,45	3,99	0,263
1	4,457	2,75	0,161	4,39	3,94	0,151
3	4,365	1,83	0,159	4,30	3,59	0,093
4	4,32	2,11	0,169	4,25	3,80	0,116

* отриманий за традиційною технологією.

Перед дослідженнями поверхню зразків шліфували і полірували. Її якість відповідала 10 квалітету чистоти (табл. 1), яку оцінювали за середньоарифметичною шорсткістю R_a (μm), використовуючи профілометр моделі 176021. Для металографічних випроб використовували оптичний мікроскоп Eriquant-2 та електронний EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350. Швидкість корозії визначали гравіметричним методом за зміною маси зразків після експозиції 504 h у 10-, 20- та 30%-их водних розчинах хлоридної кислоти (без перемішування, за вільного доступу повітря та кімнатної температури). Кінетику корозійного розчинення зразків, отриманих як традиційно, так і методом порошкової металургії, розраховували за втратою їх маси після витримки в агресивному середовищі. Вибірки робили після 48; 96; 216; 336; 432 та 504 h експозиції. Використовували хімічно чисту кислоту та дистильовану воду.

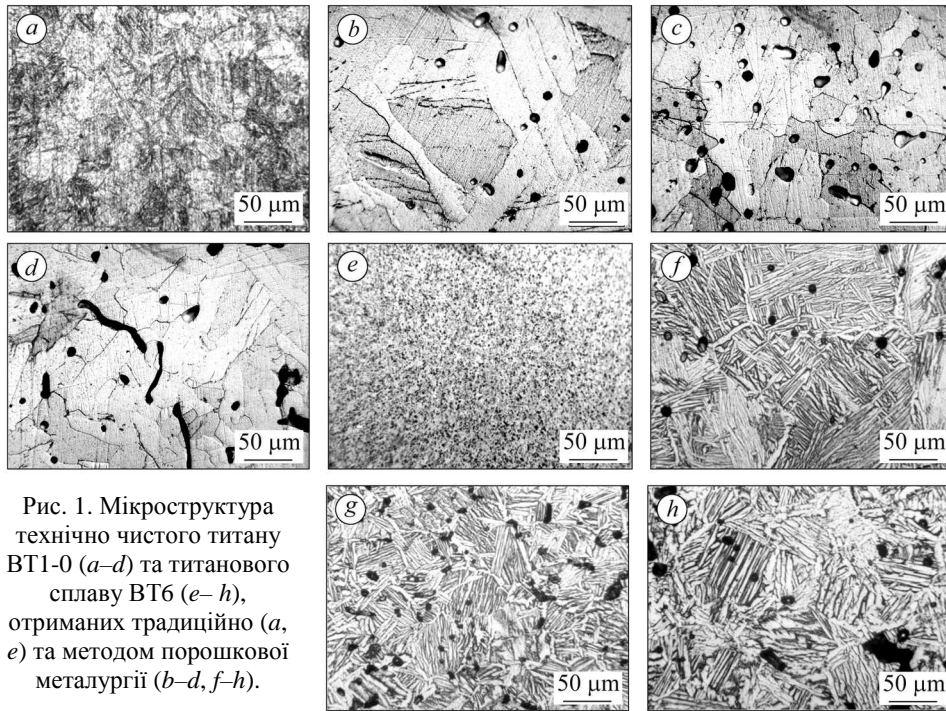


Рис. 1. Мікроструктура технічно чистого титану ВТ1-0 (а-д) та титанового сплаву ВТ6 (е-н), отриманих традиційно (а, е) та методом порошкової металургії (б-д, ф-н).

Fig. 1. Microstructure of c.p. titanium (a-d) and Ti-6Al-4V alloy (e-h), prepared by traditional technology (a, e) and powder metallurgy method (b-d, f-h).

Результати та їх обговорення. У 10%-му розчині хлоридної кислоти відмінності у кінетиці корозійного розчинення спеченого титану ВТ1-0 зі залишковою поруватістю 1 та 3% несуттєві (рис. 2а).

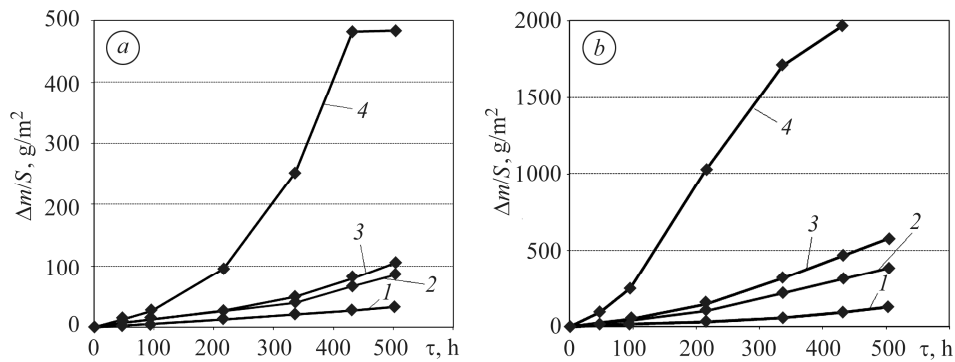
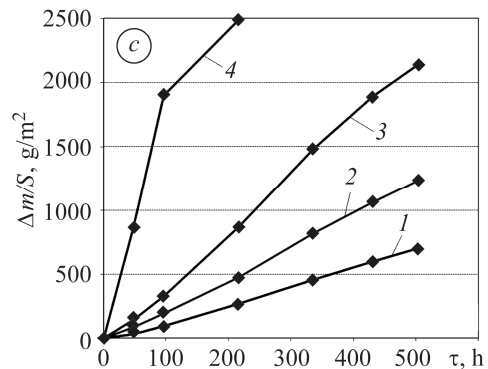


Рис. 2. Кінетика корозійного розчинення титану ВТ1-0, отриманого традиційно (1) та методом порошкової металургії (2-4), у 10- (а), 20- (б) та 30%-их (с) водних розчинах хлоридної кислоти: 2 – залишкова поруватість 1; 3 – 3; 4 – 4%.

Fig. 2. Kinetics of corrosion dissolution of c.p. titanium, prepared by traditional technology (1) and powder metallurgy method (2-4), in 10% (a), 20% (b) and 30% (c) aqueous solutions of hydrochloric acid: 2 – 1 residual porosity; 3 – 3; 4 – 4%.



До 200 h експозиції корозійні втрати практично співмірні, далі поруватіші зразки розчиняються дещо швидше. Загалом їх корозійні втрати на 50...70 g/m^2 вищі, ніж титану, отриманого традиційно. Кінетика корозійних втрат титанових зразків із залишковою поруватістю 4% стрімка. Різниця у втраті їх маси з подовженням витримки в агресивному середовищі збільшується і становить $\sim 400 \text{ g/m}^2$, що на порядок вище, ніж для інших зразків. Зі збільшенням концентрації кислоти до 20% загалом корозійне розчинення зразків з різною поруватістю, а також матеріалу, отриманого традиційно, не змінюється (рис. 2a, b). Проте корозійні втрати зростають у 4–5 разів, причому, що більша поруватість, то відчутніше. Зразки зі залишковою поруватістю 4% повністю розчиняються після 432 h витримки у 20%-му розчині хлоридної кислоти. Причому у 30%-му розчині вдвічі швидше повністю розчиняються після 216 h експозиції. Загалом корозійні втрати зростають у 3,2–5,5 рази, до того ж посилюється різниця як між зразками з різною поруватістю, так і отриманими методом порошкової металургії і традиційно (рис. 2c). Закономірність швидшого розчинення спеченого матеріалу проти одержаного традиційно зберігається. Спечений титан з більшою залишковою поруватістю розчиняється активніше.

Слід зауважити, що втрати маси зразків спеченого титану з різною поруватістю у 30%-му розчині найсуттєвіше зростають з її збільшенням. Для титанових зразків, отриманих традиційно, різниця у втраті маси після витримки у 10- і 20%-их розчинах незначна, хоча в агресивнішому середовищі більша. З підвищенням концентрації кислоти до 30% втрати маси суттєво зростають.

Кінетика корозійного розчинення зразків сплаву ВТ6 у 10%-му розчині хлоридної кислоти загалом така ж, як і технічного титану (рис. 2 і 3). Корозійні втрати маси зразків, отриманих традиційно та спечених, зі залишковою поруватістю 1 та 3% на досліджуваній часовій базі співмірні, крім зразків із поруватістю 4%. Після 504 h витримки у корозивному середовищі втрати маси зразків сплаву ВТ6 вдвічі менші, ніж титанових (214 проти 484 g/m^2).

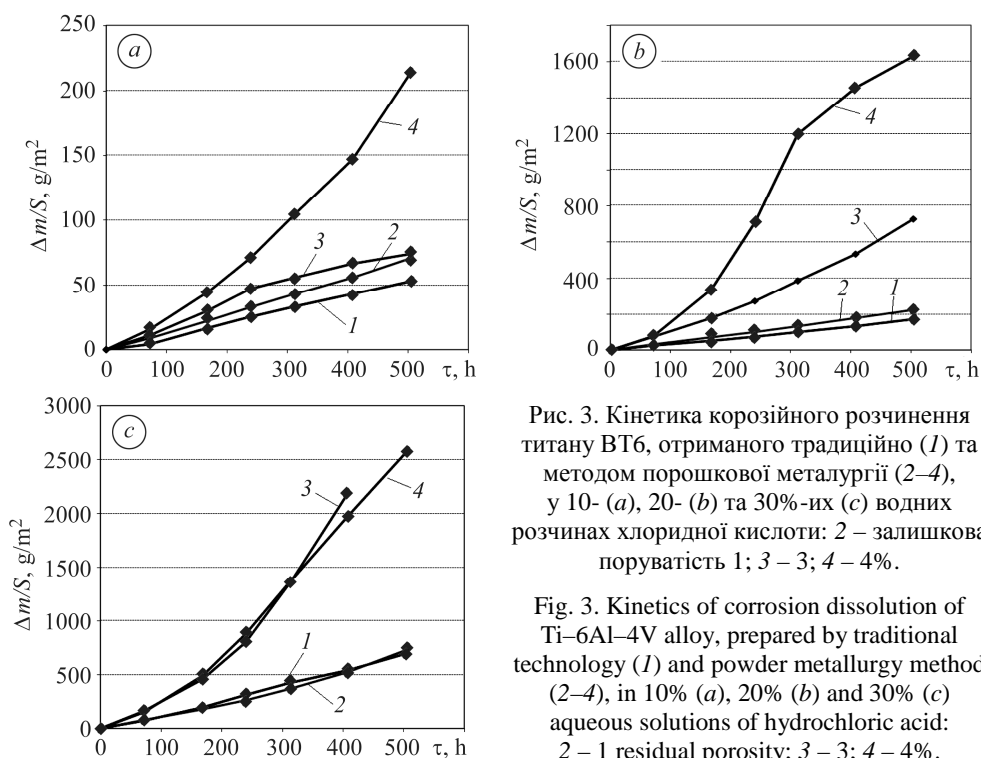


Рис. 3. Кінетика корозійного розчинення титану ВТ6, отриманого традиційно (1) та методом порошкової металургії (2–4), у 10- (a), 20- (b) та 30%-их (c) водних розчинах хлоридної кислоти: 2 – залишкова поруватість 1; 3 – 3; 4 – 4%.

Fig. 3. Kinetics of corrosion dissolution of Ti-6Al-4V alloy, prepared by traditional technology (1) and powder metallurgy method (2–4), in 10% (a), 20% (b) and 30% (c) aqueous solutions of hydrochloric acid: 2 – 1 residual porosity; 3 – 3; 4 – 4%.

У 20%-ій хлоридній кислоті втрати маси внаслідок розчинення зразків сплаву ВТ6, отриманих традиційно і спечених, із 1% залишкової поруватості незначні, хоча спечені все ж розчиняються швидше (рис. 3b). Зі збільшенням поруватості до 3 і 4% втрати маси сплаву зростають у 3 і 7 разів відповідно. Як і у 10%-му розчині, корозійні втрати маси зразків титану ВТ1-0 та сплаву ВТ6, виготовлених традиційно та спечених зі залишковою поруватістю 1 та 3%, на досліджуваній часовій базі практично співмірні. Зразки сплаву з поруватістю 4% теж забезпечують кращу опірність впливу корозивного середовища, ніж титанові: у той час як титанові повністю розчинилися після 432 h витримки у кислоті, то зі сплаву залишались компактними після базової експозиції. Кінетику корозійного розчинення зразків сплаву ВТ6 у 30%-ій хлоридній кислоті ілюструє рис. 3с. Корозійні втрати маси зразків, отриманих традиційно і спечених зі залишковою поруватістю 1%, ідентичні. Зі збільшенням поруватості розчинення пришвидшується у 3,5 рази, кінетика втрати маси для зразків з поруватістю 3 і 4% практично збігається.

Таблиця 2. Зовнішній вигляд зразків титанового сплаву ВТ6, отриманих традиційно і методом порошкової металургії, залежно від витримки у водних розчинах хлоридної кислоти різної концентрації

Залишкова поруватість, %	Концентрація кислоти, %								
	10			20			30		
*									
1									
3									
4									
	Експозиція, h								
	72			408			504		

* отриманий за традиційною технологією.

Якщо порівнювати корозійну поведінку титану ВТ1-0 та сплаву ВТ6 у цьому корозивному середовищі, то варто виокремити такі тенденції. Кінетика розчинення зразків, отриманих традиційно, на досліджуваній часовій базі аналогічна (рис. 2 і 3, криві 1). Зразки зі сплаву з 1% поруватості тривкіші до корозії, ніж титанові. За залишкової поруватості 3% переваг титану чи сплаву не виявили. За поруватості 4% встановили, що порівняно з титаном, який повністю розчиняється після 216 h експозиції, корозійні втрати сплаву ВТ6 після базової експозиції (504 h) майже такі ж, як і зразків із поруватістю 3%.

Кінетика корозійного розчинення зразків спеченого сплаву ВТ6 із різною поруватістю залежно від концентрації хлоридної кислоти дещо інша, ніж спеченого титану ВТ1-0. Різниця у втратах маси зразків з поруватістю 1 і 4% за концентрації кислоти 10 та 20% невелика, хоча після витримки у 20%-ій вони вищі, ніж у 10%-ій. За експозиції у 30%-ій корозійні втрати суттєво збільшуються, проте для зразків із залишковою поруватістю 4% вони суттєвіші, ніж з 1%. Для зразків з поруватістю 3% різниця у втратах маси після витримки у 10- і 20%-му розчинах суттєво більша, ніж для спечених з поруватістю 1 та 4%. У 30%-ій кислоті втрати маси теж істотно зростають, наближаючись до втрат спечених зразків зі залишковою поруватістю 4%. Зовнішній вигляд зразків титанового сплаву, отриманих за різними технологіями, після витримок у водних розчинах хлоридної кислоти різних концентрацій наведено у табл. 2.

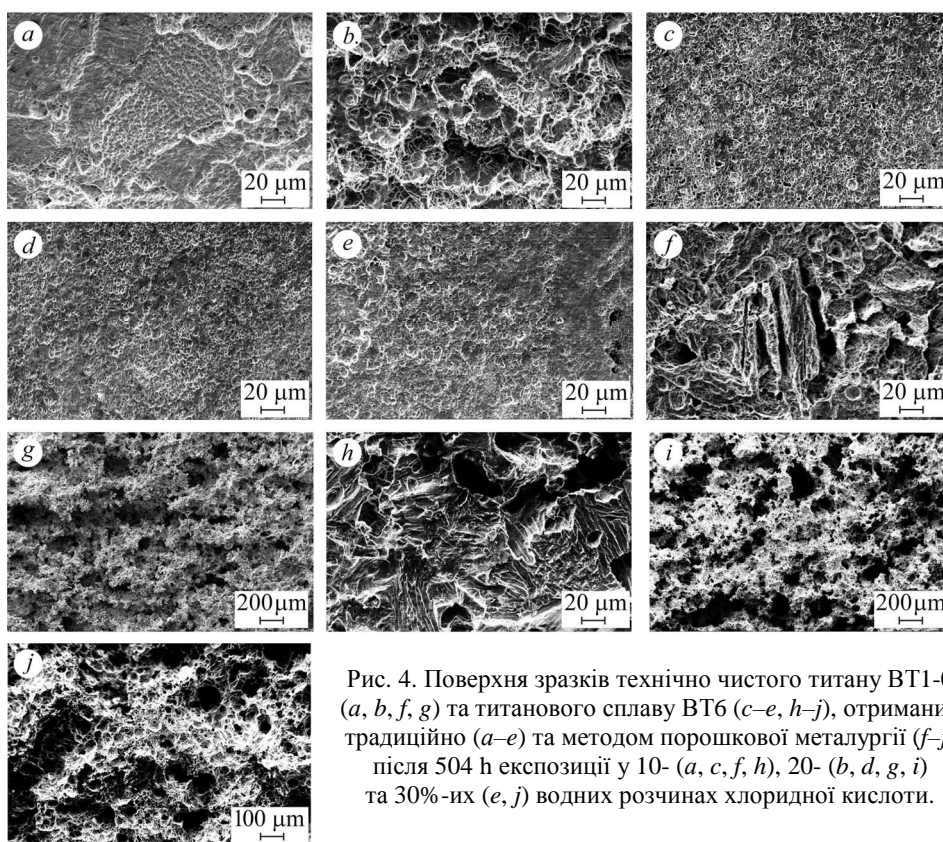


Рис. 4. Поверхня зразків технічно чистого титану ВТ1-0 (а, b, f, g) та титанового сплаву ВТ6 (с-е, h-і), отриманих традиційно (а-е) та методом порошкової металургії (f-і) після 504 h експозиції у 10- (а, с, f, h), 20- (b, d, g, i) та 30%-их (e, j) водних розчинах хлоридної кислоти.

Fig. 4. Surface of c.p. titanium (a, b, f, g) and Ti-6Al-4V alloy (c-e, h-j), prepared by traditional technology (a-e) and powder metallurgy method (f-j), after 504 h in 10% (a, c, f, h), 20% (b, d, g, i) and 30% (e, j) aqueous solutions of hydrochloric acid.

Морфологія кородованої поверхні зразків титану ВТ1-0 та сплаву ВТ6, отриманих традиційно, проти спечених, свідчить, що мікроструктура зі залишковими порами сприяє збільшенню площі контакту взаємодії агресивного середовища з матеріалом, через що пришвидшується корозійне розчинення останніх (рис. 4; табл. 3). Зі збільшенням концентрації агресивного середовища, як і з ростом залишкової поруватості, корозійна тривкість зразків зменшується. Відчутно швидкість сплаву ВТ6 зростає у 20%-ій кислоті за залишкової поруватості 4% , у 30%-ій – за поруватості 3%. За 30%-ої концентрації та поруватості 4% швидкість корозії спеченого титану ВТ1-0 та сплаву ВТ6 у 9 та 4 рази більша, ніж для відповідних матеріалів, отриманих традиційно (табл. 3).

Таблиця 3. Швидкість корозії (K , $g/(m^2 \times h)$) у розчинах хлоридної кислоти різної концентрації зразків титану VT1-0 та титанового сплаву VT6, отриманих традиційно та методом порошкової металургії

Концентрація хлоридної кислоти, %	Поруватість, %							
	*	1	3	4	*	1	3	4
	VT1-0				VT6			
10	0,065	0,171	0,210	0,961	0,106	0,140	0,147	0,425
20	0,168	0,645	0,949	5,084	0,340	0,447	1,440	3,234
30	1,237	2,188	4,033	11,503	1,323	1,280	5,358	4,848

* отриманий за традиційною технологією.

Швидкість корозії сплаву VT6 у 10- та 20%-их розчинах хлоридної кислоти дещо вища, ніж титану VT1-0, одержаного традиційно. У 30%-му розчині ці швидкості сумірні. Швидкість корозії спеченого сплаву VT6 незалежно від залишкової поруватості нижча, ніж титану VT1-0, за досліджуваних концентрацій кислоти, причому зі збільшенням поруватості ця різниця суттєво посилюється.

ВИСНОВКИ

Технічно чистий титан VT1-0 та його сплав VT6, отримані методом порошкової металургії, у концентрованих водних розчинах хлоридної кислоти розчиняються швидше, ніж їх аналоги, одержані традиційно. Зі збільшенням залишкової поруватості спечених матеріалів та концентрації хлоридної кислоти інтенсивність корозійного розчинення зростає. Опір корозії зразків сплаву VT6, одержаних методом порошкової металургії, дії хлоридної кислоти незалежно від її концентрації вищий, ніж титанових, причому зі збільшенням поруватості спеченого матеріалу ця перевага зростає.

1. *The technologies of titanium powder metallurgy* / F. H. Froes, S. J. Mashl, V. S. Moxson, J. C. Hebeisen, V. A. Duz // *J. of the Minerals, Metals and Materials Society*. – 2004. – **56**, № 11. – P. 46–48.
2. *Powder metallurgy of titanium – past, present and future* / Z. Z. Fang, J. D. Paramore, P. Sun, K. S. Ravi Chandran // *Int. Mater. Rev.* – 2018. – **63**, № 7. – P. 407–459.
3. *Froes F. H. and Eylon D. Powder metallurgy of titanium alloys* // *Int. Mater. Rev.* – 1990. – **35**, № 3. – P. 162–182.
4. *Effect of the starting powder mixture on the porosity and corrosion properties of sintered titanium in corrosive media* / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2016. – **55**, № 7. – P. 445–453.
5. *Електрохімічна поведінка титану, синтезованого методом порошкової металургії, у хлоридній кислоті* / I. М. Погрелюк, О. В. Овчинников, А. А. Скребцов, Б. П. Бахматюк, Х. С. Швачко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 2. – С. 92–97.
(*Electrochemical behavior of titanium synthesized by the method of powder metallurgy in hydrochloric acid* / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, B. P. Bakhmatyuk, Kh. S. Shvachko // *Materials Science*. – 2016. – **52**, № 2. – P. 246–252.)
6. *Корозійні властивості титану, отриманого методом порошкової металургії* / I. М. Погрелюк, О. В. Овчинников, А. А. Скребцов, Х. С. Швачко, Р. В. Проскурняк, С. М. Лаврись // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 5. – С. 88–92.
(*Corrosion properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy* / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. A. Skrebtsov, Kh. S. Shvachko, R. V. Proskurnyak, S. M. Lavrysh // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 5. – P. 700–705.)
7. *Corrosion resistance of powder injection moulded titanium in physiologic serum and articial saliva* / S. Candan, M. Turkmen, H. Ahlatci, E. Candan // *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*. – 2010. – **23**, № 3. – P. 197–205.

Одержано 15.07.2020