

УДК 669.295:621.78

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ АДИТИВНО ВИГОТОВЛЕНИХ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ У ХЛОРИДНІЙ КИСЛОТІ

С. М. ЛАВРИСЬ¹, І. М. ПОГРЕЛЮК¹, Х. С. ШЛЯХЕТКА^{1,2}

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

² Centre for advanced materials application SAS, Bratislava, Slovakia

Виконано порівняльну оцінку корозійної тривкості α - та псевдо- α -титанових сплавів марки VT1-0 та VT20 (Ti–Al–Mo–V–Zr), виготовлених за традиційною (ТТ) та адитивною (АТ) технологіями, відповідно. За АТ досліджувані титанові сплави виготовили електронно-променевим плавленням (ЕПП). Показано, що титанові сплави, отримані за АТ, мають нижчу корозійну тривкість у 20%-му розчині хлоридної кислоти, ніж сплави, одержані за ТТ. Встановлено взаємозв'язки між корозійною тривкістю та мікроструктурою сплавів, виготовлених за різними технологіями, а саме, погіршення першої через формування під час ЕПП структури Відманштетта та метастабільного мартенситу.

Ключові слова: титанові сплави, адитивне виготовлення, електропроменеве плавлення, корозійна тривкість, електрохімічні характеристики.

A comparative assessment of the corrosion resistance of α and near α VT1-0 and VT20 (Ti–Al–Mo–V–Zr) titanium alloys, respectively, obtained by traditional technology (TT) and additive manufacturing (AM) was carried out. AM technology was used to manufacture the studied titanium alloys by electron beam melting (EBM). It is shown that titanium alloys obtained by AM have lower corrosion resistance in 20 wt% hydrochloric acid than alloys obtained by TT. The relationship between corrosion resistance and the microstructure of alloys fabricated by different technologies were established. Namely, corrosion resistance deterioration of additively manufactured α and near α titanium alloys is explained by the formation during EBM of a metastable Widmanstatten and martensitic structure.

Keywords: titanium alloys, additive manufacturing, electron beam melting, corrosion resistance, electrochemical characteristics.

Вступ. Завдяки таким властивостям, як висока питома міцність, біосумісність, корозійна та ерозійна тривкість, титан і його сплави є перспективними матеріалами практично в усіх галузях промисловості [1–3]. Однак висока вартість титану, спричинена складною і трудомісткою традиційною технологією (ТТ) виготовлення, обмежує його використання [4, 5]. Витрати на виготовлення титану в декілька разів вищі, ніж для аналогічної кількості алюмінію чи сталі [5]. Це робить титанові сплави доступними лише для таких галузей промисловості, де висока ціна титану виправдана через незамінні його конкретні властивості [3–5].

У наукових і промислових лабораторних центрах активно розвивають напрямки виготовлення титанових виробів інноваційними методами адитивних технологій (АТ), основними перевагами яких є високий коефіцієнт використання матеріалу для готової продукції (до 99%), економічність, можливість виготовляти деталі складної просторової конфігурації з отворами чи внутрішніми пустотами, а також короткий термін виготовлення, швидке проектування, гнучкість виробництва, екологічність, ефективність для малих партій [5–10].

Так, АТ дає можливість виготовляти дешеві титанові вироби, які контактують з агресивними середовищами, для металургійної, енергетичної, хімічної та нафтовидобувної промисловості. Наприклад, титанові сплави використовують для комплектуючих устаткування (запірна арматура, крани, трубки тощо), у металургійній промисловості під час виготовлення титану (хлорування), нікелю (електрорафінування) тощо, де однією із вимог до таких деталей є їх висока корозійна тривкість у розчинах хлору [11, 12]. У хімічній промисловості – для виготовлення насосів та комплектуючого обладнання для відновлювання агресивних кислот, в т.ч. і хлоридної [13]. Також титановий сплав є привабливим матеріалом для облицювання, фільтрів димоходів на теплових електростанціях і труб та їх комплектуючих для нафтових свердловин [14, 15].

Однак на сьогодні корозійна тривкість титанових сплавів, виготовлених різними методами АТ, є малодослідженою. Тому мета роботи – встановити корозійну тривкість адитивно виготовлених титанових сплавів у розчині хлоридної кислоти та порівняти отримані результати з аналогічними для сплавів, отриманих за ТТ.

Матеріали та методологія вироб. Досліджували α - та псевдо- α -титанові сплави марки ВТ1-0 та ВТ20, виготовлені за традиційною та адитивною технологіями, відповідно, з такими хімічними складами (wt%): ВТ1-0 – 0,25 Fe, 0,1 Si, 0,07 С, 0,04 N, 0,2 O, 0,01 Н, решта Ti; ВТ20 – 5,5...7,0 Al, 1,5...2,5 Zr, 0,5...2,0 Mo, 0,8...2,5 V, 0,25 Fe, 0,15 Si, 0,1 С, 0,05 N, 0,15 O, 0,015 Н, решта Ti, згідно з ГОСТ 19807-91.

Для адитивного виготовлення титанових сплавів використовували електронно-променеє плавлення (ЕПП). ЕПП реалізовували на малогабаритній установці СВ-212М з імпульсним джерелом живлення 60 kV/60 kW та електронно-променевою гарматою ЄЛС, розробленою в Інституті електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України [16]. Нарощували титанові сплави на титанових пластинах (рис. 1) у вакуумній ($13 \cdot 10^{-3}$ Pa) камері. Сфокусований пучок електронів створював зону плавлення і формував виріб, переміщуючись за заданою траєкторією. Після плавлення порошкового шару камеру відкривали та наносили наступний шар порошку, тобто заготовку титанового сплаву нарощували пошарово. Для ЕПП використовували вітчизняний технічно чистий титановий чи легований (Ti–Al–Mo–V–Zr) порошок несферичної форми, який отримували методом гідрування-дегідрування.

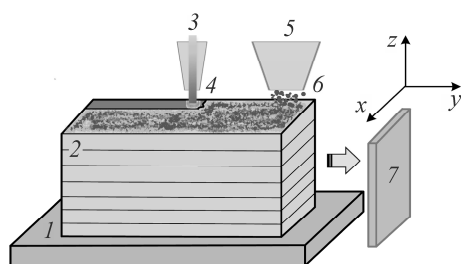


Рис. 1. Схема адитивного виготовлення титанових сплавів методом електропроменевого плавлення: 1 – титанова підкладка; 2 – наплавлені шари титанового сплаву (заготовка); 3 – електронний пучок; 4 – зона плавлення порошку; 5 – насадка для порошку; 6 – порошок; 7 – зразок.

Fig. 1. Scheme of additive manufacturing of titanium alloys by the method of electron beam melting: 1 – titanium substrate; 2 – deposited titanium alloy layers (workpiece); 3 – electron beam; 4 – molten pool; 5 – powder nozzle; 6 – powder; 7 – specimen.

Мікроструктуру титанових сплавів досліджували на металографічному мікроскопі “Eriquant”, оснащеному камерою та комп’ютерною приставкою. Діюметричні дослідження здійснювали на мікротвердомірі ПМТ-3М за навантаження на індентор Віккерса 0,49 N.

Для корозійних досліджень вирізали зразки розмірами 12×12×2 mm. Поверхню зразків шліфували і полірували. Швидкість корозії розраховували гравіметричним методом за зміною маси зразків після експозиції в агресивному середови-

щі. Досліджували 1440 h у 20%-му розчині хлоридної кислоти за кімнатної температури 20°C. Результати досліджень обробляли методами математичної статистики. Електрохімічні дослідження виконували у потенціодинамічному режимі на потенціостаті СВА-1Б-М. Для електрохімічних досліджень робоча площа поверхні зразка становила 1 см². Перед електрохімічними дослідженнями зразки витримували в корозивному розчині деякий час, щоб досягти стабільного значення потенціалу. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – титановий сплав, електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Діапазон потенціалів –1,0...2,5 V. Швидкість зміни потенціалу 2 mV·s⁻¹. Густина струму ($i_{\text{кор}}$) та потенціалу ($E_{\text{кор}}$) корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих Тафеля на потенціал корозії.

Результати та їх обговорення. Згідно з результатами гравіметричного аналізу (рис. 2а), після експозиції 1440 h у розчині НСІ титанові сплави, отримані за АТ, розчиняються активніше і швидкість їх корозії більша, ніж сплавів, отриманих за ТТ. Слід також відзначити, що ТТ забезпечує нижчу корозійну тривкість сплаву ВТ1-0 (~ 2,5 рази), ніж сплаву ВТ20. Натомість різниця між швидкостями корозії ВТ1-0 та ВТ20, виготовлених за АТ, є мінімальною, причому ліпші корозійні властивості має сплав ВТ1-0 (рис. 2а).

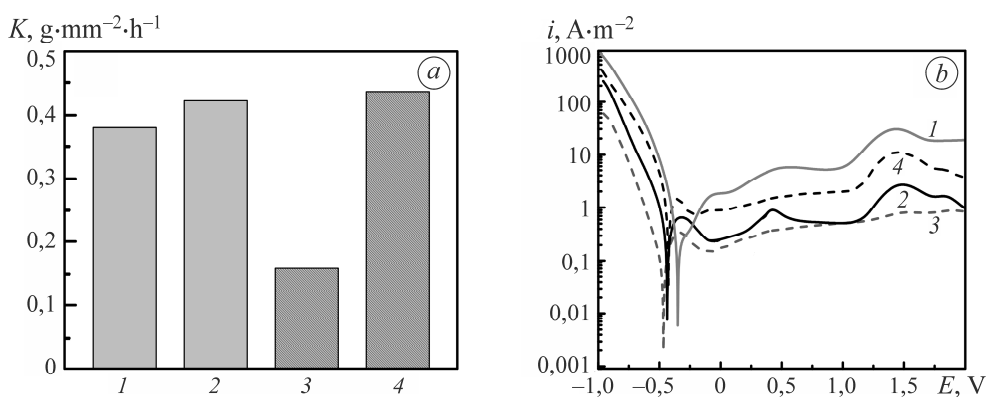


Рис. 2. Швидкість корозії K (а) та поляризаційні криві (б) титанових сплавів ВТ1-0 (1, 2) та ВТ20 (3, 4), виготовлених за ТТ (1, 3) та АТ (2, 4) у 20%-му НСІ.

Fig. 2. Corrosion rate K (a) and polarization curves (b) of ВТ1-0 (1, 2) and ВТ20 titanium alloys (3, 4), manufactured by ТТ (1, 3) and АТ (2, 4) in 20% HCl solution.

Результати електрохімічних випроб добре корелюють із гравіметричними (рис. 2). Потенціодинамічна поляризація виявила активно-пасивну поведінку досліджуваних сплавів, особливо вона характерна для титанового сплаву ВТ20 (рис. 2b) [17]. Слід відзначити, що характер поляризаційних кривих не залежить від технології виготовлення, проте вона впливає на електрохімічні параметри корозії сплавів (рис. 2b).

Згідно з отриманими результатами (див. таблицю та рис. 2b), сплави, отримані за АТ, мають вищі значення струму корозії, ніж сплави, виготовлені за ТТ. Це вказує на те, що для сплавів, виготовлених за АТ, під час електрохімічних випроб корозія відбувається інтенсивніше, а пасивація, навпаки, сповільнюється [18]. Щодо потенціалу корозії, то великої різниці між його значеннями у титанових сплавах, виготовлених за різними технологіями, не фіксуємо. Найвищі значення потенціалу корозії (див. таблицю) спостерігаємо для сплаву ВТ1-0, виготовленого за ТТ, що вказує на його ушляхетнення [19] та формування стабільнішої пасивної плівки на поверхні [18–20].

Електрохімічні параметри для титанових сплавів, виготовлених за різними технологіями у 20%-му НСІ

Сплав	Технологія	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$i_{\text{corr}}, \text{A}\cdot\text{m}^{-2}$
BT1-0	ТТ	-0,3859	0,2424
BT1-0	АТ	-0,4427	0,3628
BT20	ТТ	-0,4876	0,0965
BT20	АТ	-0,4264	1,1058

Тому можна стверджувати, що титанові сплави, виготовлені за АТ, мають гіршу корозійну тривкість, ніж сплави, отримані за ТТ. При цьому найнижчі значення струму корозії одержуємо для сплаву BT20, виготовленого за ТТ, що добре корелює із значеннями швидкості корозії. Тобто із усієї вибірки сплав BT20, отриманий за ТТ, має найвищу корозійну тривкість, натомість цей же сплав, виготовлений за АТ – найнижчу (див. таблицю та рис. 2).

Таку корозійну поведінку можна пояснити відмінністю сформованої різними технологіями структури сплавів (рис. 3).

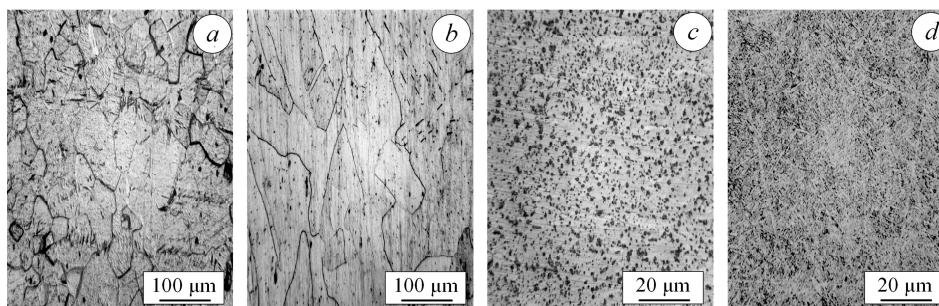


Рис. 3. Мікроструктура титанових сплавів BT1-0 (a, b) та BT20 (c, d), виготовлених за ТТ (a, c) та АТ (b, d).

Fig. 3. Microstructure of BT1-0 (a, b) and BT20 titanium alloys (c, d), manufactured by TT (a, c) and AM (b, d).

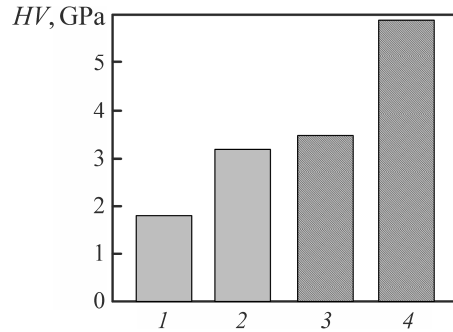
Внаслідок швидкого нагрівання (плавлення) та охолодження під час адитивного виготовлення сплаву BT1-0 формується структура перегріву, а саме, структура Відманштетта (рис. 3b). На відміну від рівноважної поліедричної структури, яка притаманна виготовленому за ТТ сплаву BT1-0 (рис. 3a), нерівноважна структура Відманштетта (рис. 3b) має великі залишкові термічні напруження. Це, своєю чергою, негативно впливає на корозійну тривкість сплаву, оскільки ці напруження підвищують інтенсивність окисних процесів корозії [21].

Для сплаву BT20 ситуація є дещо іншою. Так, внаслідок адитивного виготовлення у сплаві BT20 формується однофазна метастабільна мартенситна структура, яка представлена голчатою α' -фазою (рис. 3d). Натомість у виготовленому за ТТ сплаві BT20 структура рівноважна ($\alpha+\beta$) глобулярна (рис. 3c). Це пояснюємо тим, що внаслідок великої швидкості нагрівання та охолодження під час ЕПП сплаву не встигають відбутися процеси виділення та стабілізації β -фази. Це зазвичай призводить до формування нерівноважної фази/структури, наприклад, мартенситної α' -фази [22]. Формування мартенситу у структурі сплаву BT20 (рис. 3d) підтверджують результати дюрOMETричного аналізу (рис. 4). Оскільки мартенситна α' -фаза є перенасиченим твердим розчином, як α , так і β легувальними елементами (стабілізаторами), то їй притаманна вища мікротвердість, ніж

для рівновісної ($\alpha+\beta$)-структури [23]. Зважаючи на це, можна стверджувати, що відсутність β -фази і формування α' -фази мартенситу знижує корозійну тривкість сплаву (див. рис. 2), виготовленого за АТ, порівняно з виготовленим за ТТ сплавом. Це можна пояснити тим, що β -фаза порівняно з α - чи мартенситною α' -фазою має вищу корозійну тривкість [23]. Також формування α' -фази мартенситу негативно впливає на корозійну тривкість сплаву ВТ20, оскільки вона знаходиться у “вищому енергетичному стані” і є метастабільною порівняно з α - чи β -фазами [24].

Рис. 4. Мікротвердість титанових сплавів ВТ1-0 (1, 2) та ВТ20 (3, 4), виготовлених за ТТ (1, 3) та АТ (2, 4).

Fig. 4. Microhardness of ВТ1-0 (1, 2) and ВТ20 titanium alloys (3, 4), manufactured by ТТ (1, 3) and АТ (2, 4).



Слід відзначити, що виготовлений за ТТ сплав ВТ20 має вищу корозійну тривкість, ніж сплав ВТ1-0. Це пояснюємо тим, що під час корозійних випроб розчинені йони титану та йони хлориду в НСІ реагують між собою з утворенням $[\text{TiCl}_6]^{2-}$. Легувальні елементи у сплаві утворюють на поверхні оксиди у вигляді дискретних кластерів, вбудованих у матрицю пасивної плівки титану, яка здебільшого складається з рутилу TiO_2 [23, 25] (рис. 5). Оскільки корозійна тривкість ZrO_2 вища, ніж TiO_2 , то присутність крапель ZrO_2 в поверхневій пасивній плівці TiO_2 під час корозії може зменшити потрапляння Cl^- і підвищити структурну цілісність цієї плівки, а відповідно і стійкість до локалізованої корозії сплаву [23, 25]. Натомість корозійна тривкість виготовленого за АТ сплаву ВТ20 нижча, ніж ВТ1-0, отриманого за цією ж технологією, що пояснюємо відсутністю корозійнотривкої β -фази та формуванням метастабільної α' -структури мартенситу, яка, очевидно, має нижчу корозійну тривкість, ніж α -структура Відманштетта (перегріву).

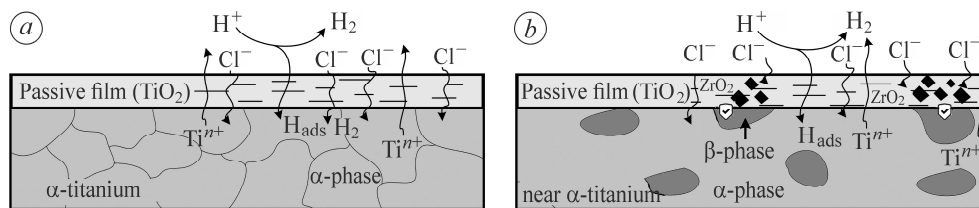


Рис. 5. Схематичне зображення корозійно-хімічних процесів α - (a) та псевдо- α -титанових (b) сплавів у 20%-му розчині НСІ.

Fig. 5. Schematic presentation of corrosion-chemical processes of α - (a) and near α -titanium (b) alloys in 20% HCl solution.

Таким чином, можна зробити висновок, що отримані за АТ титанові сплави мають нижчу корозійну тривкість у 20%-му розчині хлоридної кислоти, ніж сплави, отримані за ТТ. Нижчу корозійну тривкість адитивно виготовлених α - (ВТ1-0) та псевдо- α -титанових (ВТ20) сплавів, ніж сплавів, виготовлених за ТТ, пояснює-

мо формуванням під час ЕПП структури Відманштетта та метастабільного мартенситу.

1. *Regularities of thermal diffusion saturation with nitrogen combined with standard heat treatment of VT22 titanium alloy* / I. M. Pohrelyuk, V. M. Fedirko, S. M. Lavrys and T. M. Kravchyshyn // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 6. – P. 841–847. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0029-3>
2. *Pohrelyuk I. M. and Lavrys S. M. Load influence at rolling on structure and wear resistance of a titanium alloy VT22* // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2016. – **38**. – P. 783–793. <https://doi.org/10.15407/mfint.38.06.0783>
3. *Increasing of functionality of c.p. titanium/UHMWPE tribo-pairs by thermodiffusion nitriding of titanium component* / I. M. Pohrelyuk, S. E. Sheykin, S. M. Dub, A. G. Mamalis, I. Y. Rostotskii, O. V. Tkachuk, and S. M. Lavrys // *Biotribology*. – 2016. – **7**. – P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.biotri.2016.08.002>
4. *Bolzoni L., Ruiz-Navas E. M., and Gordo E. Understanding the properties of low-cost iron-containing powder metallurgy titanium alloys* // *Mater. Des.* – 2016. – **110**. – P. 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.08.010>
5. *Dutta B. and Froes F. H. The additive manufacturing (AM) of titanium alloys* // *Met. Powder Rep.* – 2017. – **72**. – P. 96–106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mprp.2016.12.062>
6. *Применение титановых порошков нового поколения (HDH2) в аддитивных технологиях* / П. Д. Жеманюк, Ю. Ф. Басов, А. В. Овчинников, А. А. Джуган, А. В. Михайлютенко // *Авіаційно-космічна техніка і технологія*. – 2016. – **135**. – С. 139–144.
7. *Порошкові титанові сплави для адитивних технологій: структура, властивості, моделювання* / О. В. Овчинников, З. А. Дурягіна, Т. Є. Романова, І. А. Лемішка, А. В. Панкратов, В. В. Кулик, Ю. Ф. Басов, М. В. Хазнаферов. – К.: Наук. думка, 2021. – 196 с.
8. *Effect of processing conditions on the microstructure, porosity, and mechanical properties of Ti–6Al–4V repair fabricated by directed energy deposition* / N. A. Kistler, D. J. Corbin, A. R. Nassar, E. W. Reutzell, and A. M. Beese // *J. Mat. Proc. Techn.* – 2019. – **264**. – P. 172–181. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.041>
9. *Campbell I., Bourell D., and Gibson I. Additive manufacturing: rapid prototyping comes of age* // *Rapid Prototyp. J.* – 2012. – **18**. – P. 255–258. <https://doi.org/10.1108/13552541211231563>
10. *Kissel H. Titanium powder and additive manufacturing: The perfect match* // *Met. Powder Rep.* – 2021. – **76**. – P. 196–198. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2021.06.002>
11. *Капустян О. Є. Підвищення механічних і службових характеристик зварних з'єднань спеченого конструкційного матеріалу: Автореф. дис. канд. техн. наук.* – Запоріжжя, 2018.
12. *Riskin J. Electrocorrosion and Protection of Metals* / Ed.: Joseph Riskin // *Corrosion Behavior Investigations of Titanium and its Alloys in the Media of Electrochemical Plants, Taking into Account the Attack by Anodic Leakage Currents (Chapter 6)*. – Elsevier, 2008. – P. 79–101. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53295-4.00006-5>
13. *The corrosion behavior of Ti–6Al–3Nb–2Zr–1Mo alloy: Effects of HCl concentration and temperature* / B. Su, B. Wang, L. Luo, L. Wang, Y. Su, F. Wang, Y. Xu, B. Han, H. Huang, J. Guo, and H. Fu // *J. Mat. Sci. Techn.* – 2021. – **74**. – 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109812>
14. *Understanding the effect of fluoride on corrosion behavior of pure titanium in different acids* / X. Li, L. Wang, L. Fan, M. Zhong, L. Cheng, and Z. Cui // *Corr. Sci.* – 2021. – **192**. – Article number: 109812. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109812>
15. *Effect of annealing temperature on the microstructure and corrosion behavior of Ti–6Al–3Nb–2Zr–1Mo alloy in hydrochloric acid solution* / K. Meng, K. Guo, Q. Yu, D. Miao, C. Yao, Q. Wang, and T. Wang // *Corr. Sci.* – 2021. – **183**. – Article number: 109320. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109320>
16. *Застосування адитивних електронно-променевих технологій для виготовлення деталей з порошків титанового сплаву VT1-0* / В. М. Нестеренков, В. А. Матвійчук, М. О. Русиник, О. В. Овчинников // *Автоматическая сварка*. – 2017. – **762**. – С. 5–10.

17. *Corrosion* properties of titanium obtained by the method of powder metallurgy / I. M. Pohrelyuk, O. V. Ovchynnykov, A. S. Skrebtsov, Kh. Shvachko, R. V. Proskurnyak, and S. M. Lavrysh // *Materials Science*. – 2016. – **55**, № 5. – P. 445–453. <https://doi.org/10.1007/s11106-016-9825-9>
18. *Distinction* in corrosion resistance of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy on different planes / N. Dai, L. Zhang, J. Zhang, X. Zhang, Q. Ni, Y. Chen, M. Wu, and C. Yang // *Corr. Sci.* – 2017. – **52**. – P. 730–710. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.06.009>
19. *Corrosion* resistance of sintered commercially pure titanium in inorganic acids after oxidation and nitriding / I. M. Pohrelyuk, A. G. Luk'yanenko, O. V. Tkachuk, and Kh. S. Shlyahetka // *JOM*. – 2019. – **71**. – P. 4910–4916. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0012-z>
20. *On the microstructure* and corrosion behaviors of selective laser melted CP-Ti and Ti-6Al-4V alloy in Hank's artificial body fluid / Y. Xiao, N. Dai, Y. Chen, J. Zhang, and S.-W. Choi // *Mat. Res. Express*. – 2019. – **6**. – Article number: 126521. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab54d5>
21. *Corrosion* behaviour and galvanic coupling of titanium and welded titanium in LiBr solutions / E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Munoz, J. Garcia Anton, and D. Garcia-Garcia // *Corr. Sci.* – 2007. – **49**. – P. 1000–1026. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.07.007>
22. *Corrosion* resistance characteristics of a Ti-6Al-4V alloy scaffold that is fabricated by electron beam melting and selective laser melting for implantation in vivo / B. Zhao, H. Wang, N. Qiao, C. Wang, and M. Hu // *Mat. Sci. Eng. C*. – 2017. – **70**. – P. 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.045>
23. *Mechanical* and corrosion behavior of titanium alloys additively manufactured by selective laser melting – A comparison between nearly β titanium, α titanium and $\alpha + \beta$ titanium / L. Zhou, T. Yuan, J. Tang, J. He, and R. Li // *Opt. Laser Techn.* – 2019. – **119**. – Article number: 105625. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105625>
24. *The anisotropic* corrosion behaviour of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution / B. Wu, Z. Pan, S. Li, D. Cuiuri, D. Ding, and H. Li // *Corr. Sci.* – 2018. – **137**. – P. 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.03.047>
25. *Corrosion* resistance of anodic oxides on the Ti-50Zr and Ti-13Nb-13Zr alloys / N. T. C. Oliveira, E. A. Ferreira, L. T. Duarte, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, and N. Bocchi // *Electrochim. Acta*. – 2006. – **51**. – P. 2068–2075. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.07.015>

Одержано 21.04.2022