

УДК 669.295:621.78

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ТИТАНУ, ВИГОТОВЛЕНОГО ЗА ПЕРСПЕКТИВНИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ, НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ

С. М. ЛАВРИСЬ¹, І. М. ПОГРЕЛЮК¹, І. М. БІЛОНИК², М.-О. М. ДАНИЛЯК¹,
Д. І. БІЛОНИК², А. КЛИМОВА³, Х. С. ШЛЯХЕТКА³

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

² Національний університет “Запорізька політехніка”;

³ Institute of Materials and Machine Mechanics of the SAS, Bratislava, Slovakia

Виконано порівняльні дослідження корозійної тривкості традиційно виготовленого титану (ТТ) з титаном, виробленим за новими (перспективними) технологіями. Як перспективні методи розглядали порошкову металургію (ПМ), адитивні (АТ) і вторинні (ВТ) технології. Відповідно до електрохімічних випробувань, титан, виготовлений перспективними методами, має гіршу корозійну тривкість, ніж традиційними (ТТ→АТ→ПМ→ВТ), що обумовлено структурними особливостями (залишкова пористість, крупнозернистість та підвищений вміст домішок).

Ключові слова: титан, технологія виготовлення, структура, корозійна тривкість.

A comparative assessment of the corrosion resistance of conventionally manufactured (CM) wrought titanium and titanium produced by advanced technologies was studied. Powder metallurgy (PM), additive (AM), and secondary (SM) manufacturing were chosen as the advanced titanium production methods. According to electrochemical tests, it is shown that titanium produced by advanced methods has worse corrosion resistance than wrought titanium (CM→AM→PM→SM). The lower corrosion resistance of titanium produced by the proposed methods is explained by its structural features (residual porosity, coarse grain and elevated content of impurities).

Keywords: titanium, manufacturing technology, structure, corrosion resistance.

Вступ. Титан має найкраще поєднання корозійної тривкості та питомої міцності порівняно з іншими чистими металами, що робить його перспективним конструкційним матеріалом практично у всіх галузях промисловості [1]. Проте його висока ціна зазвичай обмежує широке використання [2–11]. Тому сьогодні розробляють нові (адитивні технології (АТ) [5–8]) та удосконалюють існуючі технології виробництва (порошкова металургія (ПМ) [2–4]) та вторинного виробництва (ВТ) [10, 11]), які дають можливість суттєво здешевити титанові вироби і розширити їх використання. Для прикладу, ПМ дає змогу виготовляти титанові вироби складної конфігурації за температури нижчої ($\leq 1350^\circ\text{C}$) порівняно з температурою ($>1700^\circ\text{C}$) для традиційного вакуумно-дугового переплаву [2–6]. Це знижує енергозатрати на виготовлення виробів і цим зменшує їх вартість. Як вихідну сировину для ПМ використовують сферичні і несферичні порошки титану, гідриду титану чи гідрид-дегідрид (ГДГ) титану. Найвживанішим у промисловості є ГДГ титану, який забезпечує вищу густину і кращі механічні характеристики, ніж порошок титану. Однак нещодавні дослідження показали, що використання гідриду титану замість ГДГ порошку титану забезпечує вищу густину (до 99,7%) і меха-

Контактна особа: С. М. ЛАВРИСЬ, e-mail: lavrys92@gmail.com

нічні характеристики спеченого титану [3]. Перевагою є і те, що гідрид титану дешевший, ніж ГДГ титан, оскільки є продуктом першої стадії всього процесу. АТ полягають у покроковому спіканні чи плавленні порошку титану шар за шаром з формуванням при цьому виробу. Найпопулярнішими методами АТ є вибіркоче лазерне плавлення (selective laser melting) [7, 8], електроннопроменеве плавлення (electron beam melting) [7, 9], лазерне осадження металу (laser metal deposition) [9, 10] та електродугове осадження (wire arc additive manufactured) [11]. Перевагами таких методів є можливість виготовляти деталі точних розмірів за короткий період часу. Такі технології є екологічними і рециклінговими через практично безвідходне виробництво (коефіцієнт використання матеріалу ~99%).

ВТ полягають у повторному використанні відходів титанового виробництва (брухт, стружка, обрізки листів). Лише 20% усіх відходів під час виробництва титанової продукції переробляють і повторно використовують у виробництві, що призводить до великої втрати ресурсів і шкоди навколишньому середовищу [12]. Тому на сьогодні також розвивають методи, які дають змогу використовувати як вихідну сировину відходи титанового виробництва на противагу традиційно вживаному губчастому титану [12–14].

Проте титан, отриманий новими методами, характеризується гетерогенною структурою, хімічною неоднорідністю, залишковою пористістю, підвищеним вмістом домішок тощо, що, зазвичай, негативно впливає на його властивості [15–19]. Тому мета роботи – встановити взаємозв'язок між структурними особливостями та корозійною тривкістю титану, отриманого передовими (advanced) методами.

Методологія. Технічно чистий титан (ВТ1-0), виготовлений традиційною технологією (ГТ), використовували як еталон. Для виготовлення титану за АТ використовували метод електроннопроменевого плавлення (Інститут електрозварювання ім. Є. Патона НАН України) зі застосуванням несферичного гідридно-дегідридного порошку титану (ТОВ “Інститут титану”, Україна). Синтезували титан методом ПМ, де порошок TiH_2 пресували за навантаження 400 МПа та спікали у вакуумі за температури 1250°C впродовж 4 h (Національний університет “Запорізька політехніка”). Як метод ВТ обрали виготовлення титану електрошлаковим переплавом у відкритому мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з аргонним захистом шлакової ванни (тобто технологія безвакуумної плавки). Як витратний електрод використовували титан, виготовлений із пресованої вторинної сировини (титанової стружки) (Національний університет “Запорізька політехніка”).

Мікроструктуру титану досліджували за допомогою оптичного мікроскопа “Eriquant”. Вміст кисню, азоту та водню визначали за допомогою аналізатора LECO ONH836. Рентгенофазовий аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3.0 в CuK_{α} -випромінюванні за схемою Брегга–Брентано.

Корозійну тривкість оцінювали методами потенціодинамічної поляризаційної та електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) з використанням потенціостата Versa STAT3. Електролітом слугував 20%-ий розчин хлоридної кислоти (HCl). У дослідженнях використовували триелектродну комірку, яка складалася з електрода порівняння Ag/AgCl, допоміжного платинового електрода та титану як робочого електрода з площею 1 cm^2 . Швидкість розгортки потенціалу становила 2 mVs. Потенціал ($E_{соп}$) і густину струму корозії ($i_{соп}$) визначали за поляризаційними кривими методом екстраполяції Тафеля. Для інтерпретації результатів ЕІС використовували типову еквівалентну схему (опір розчину (R_s), ємність (CPE_f) і опір пасивної оксидної плівки (R_p), ємність подвійного електричного шару (CPE_{ct}) та опір перенесення заряду (R_{ct})), яку застосовують для пасивних металів. Поляризаційний опір (R_p) визначали як суму опорів R_{ct} і R_f .

Результати та їх обговорення. Вміст домішок у титані коливається залежно від технології виготовлення внаслідок використання різної вихідної сировини

(рис. 1). Найменший вміст домішок O і N спостерігаємо в титані, отриманому ПМ (рис. 1a). Це пояснюємо тим, що під час спікання TiH_2 відбувається виділення не лише атомарного водню, але і його легких сполук з домішками (O, N, C, Cl), які є у кристалічній ґратці титану [4]. Це забезпечує отримання титану з чистотою, близькою до традиційно виготовленого. Натомість найвищий вміст домішок фіксували у титані, виготовленому за ВТ, що пояснюємо використанням для його синтезу забрудненої сировини – титанової стружки.

У дифракційному спектрі незалежно від технології виготовлення за результатами рентгеноструктурного аналізу реєструємо лише рефлекси α -Ti (рис. 1b). Слід відзначити таке: що вищий вміст домішок O і N у титані, то більший зсув рефлексів α -Ti у бік ближніх кутів. Це можна пояснити тим, що домішки N і O є α -стабілізаторами, які розчиняються в кристалічній ґратці титану, створюючи в ній напруження.

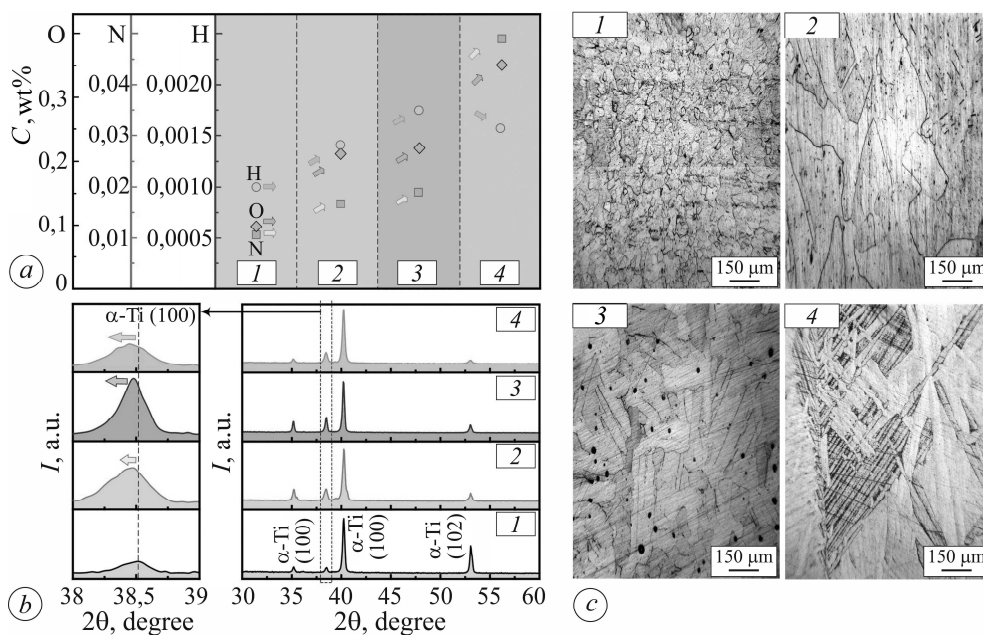


Рис. 1. Вміст домішок (a), рентгенофазовий аналіз (b) та мікроструктура титану (c), виготовленого за ТТ (1), АТ (2), ПМ (3) і ВТ (4).

Fig. 1. Impurity content (a), XRD analysis (b) and microstructure of titanium (c) produced by CT (1), AM (2), PM (3) and SM (4).

Металографічний аналіз показав, що структура титану різна залежно від технології виготовлення (рис. 1c). Мікроструктура титану, отриманого ТТ, складається з рівновісних поліедричних зерен, розмір яких не перевищує 20 μm . Натомість мікроструктура титану, отримана ПМ, складається з колоній пластин α -фази, розташованих усередині первинного β -зерна. Також фіксуємо пори, які розташовані як на межах зерен, так і в тілі зерна. Залишкова пористість для титану, отриманого ПМ, не перевищує 3%. Мікроструктура адитивно виготовленого титану крупнозерниста з розміром α -зерен $\sim 150...250 \mu m$. Формування крупнозернистої структури обумовлено рекристалізацією, яку пояснюємо специфікою виготовлення за АТ. Тобто під час покрокового нарощування шару за шаром титанового виробу, верхній шар оплавлятиметься, а деяка кількість шарів під ним піддаватиметься циклічній термічній дії, що призведе до повторної рекристалізації і росту зерна в нижніх шарах. Мікроструктура титану, отримана ВТ, відповідає типовій структурі Відманштеттена, де спостерігаємо грубі вторинні зерна (темні) на фоні

первинних (світлі). Формування такої структури пояснюємо високою температурою (>1800°C) і повільним охолодженням під час електрошлакового плавлення.

Електрохімічні дослідження показують, що корозійна поведінка титану, отриманого різними методами, подібна (рис. 2b). Очевидно, що лімітувальна стадія анодного процесу для титану, виготовленого за всіма поданими технологіями, є однаковою. Тобто на анодній ділянці кривої пасивна оксидна плівка титану розчиняється через агресивну дію йонів Cl⁻ з утворенням розчинного хлориду [TiCl₆]²⁻ [10, 20]. Зі збільшенням потенціалу до 1 V (рис. 2b) інтенсивність розчинення гальмується внаслідок репасації та утворюється пасивна плівка оксиду TiO₂ на поверхні. Далі розчинення і пасація відбуваються одночасно, тому ці реакції наближаються до динамічної рівноваги. Цей процес можна подати так:



Потенціал відкритого кола є параметром, який вказує на схильність матеріалу до пасації. В усіх зразках він зменшується та з часом стабілізується, що вказує на пасивування титану (рис. 2a). Крім того, добре відомо, що високий потенціал вказує на кращу стабільність пасивної плівки на титані [15, 19]. Таким чином, найстабільнішу пасивну плівку спостерігали для традиційно виготовленого титану, а найгірші значення отримуємо для титану, виготовленого за ВТ (рис. 2a). Характер поляризаційних кривих для усіх типів титану є схожим, спостерігаємо початкове розчинення титану та його пасацію зі збільшенням потенціалу (рис. 2b). Слід також зазначити, що поляризаційна крива для титану, виготовленого за ВТ, розташована у діапазоні вищих струмів корозії, що вказує на сильнішу інтенсивність корозійних процесів. Діапазон пасації титану, виготовленого за новими технологіями, є вузьким, ніж для традиційно виготовленого, що вказує на гіршу пасацію (рис. 2b). Це очевидно пов'язано з вищим вмістом домішків, які порушують цілісність (гомогенність) пасивної плівки [21]. Слід також відзначити, що найвузьчий діапазон пасації фіксуємо для титану, виготовленого ПМ. Це обумовлено тим, що пори, які виходять на поверхню титану, також можуть порушувати суцільність поверхневої пасивної плівки [2, 22]. Криві Найквіста (рис. 2c) для усіх типів зразків мають подібну поведінку та складаються з двох півкіл, де перше півколо відповідає за опір пасивної плівки, а друге – за опір титану. Діаметр таких півкіл вказує на опірність матеріалу до корозії: опір зростає зі збільшенням діаметра. Показано, що радіус півкіл на кривій Найквіста є меншим для титану, виготовленому за новими технологіями, порівняно з традиційно виготовленим (рис. 2c), що добре корелює із кривими поляризації (рис. 2b).

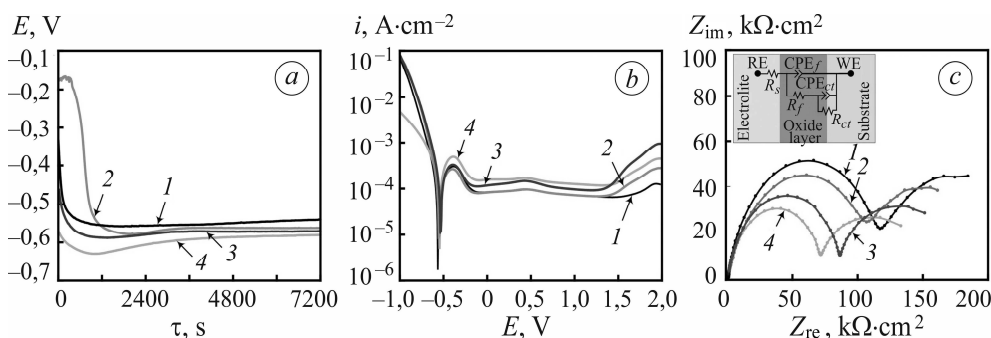


Рис. 2. Зміна потенціалу відкритого кола в часі (a), поляризаційні криві (b) та графік Найквіста (c) титану, виготовленого за ТТ (1), АТ (2), ПМ (3) і ВТ (4).

Fig. 2. Open circuit potential as a function of time (a), potentiodynamic polarization curves (b), and Nyquist plots (c) for titanium produced by CT (1), AM (2), PM (3) i SM (4).

Струм корозії та поляризаційний опір титану залежать від технології виготовлення та є різними, що свідчить про різну стійкість до корозійного розчинення (див. таблицю). За результатами електрохімічних досліджень встановлено, що традиційно виготовлений титан має кращі протикорозійні характеристики (нижчий струм корозії та вищий поляризаційний опір), ніж титан, отриманий за перспективними технологіями. Найвищі значення струму корозії фіксуємо для титану, виготовленого за ВТ, що обумовлено його крупнозернистою структурою та найбільшим вмістом домішок (рис. 1). Нижчий поляризаційний опір (R_p) титану, виготовленого новими технологіями, є через те, що він є сумою опорів як пасивної плівки (R_f), так і титану (R_{ct}). Тут більший вміст домішок і залишкова поруватість призводять до зниження опору пасивної плівки (R_f), а наявність великих зерен α -фази – до зменшення опору титану (R_{ct}). Тобто структурні особливості, які притаманні титану, виготовленому перспективними технологіями, знижують опір матеріалу до корозійного розчинення.

Електрохімічні показники титану, отриманого різними методами, у 20%-му НСІ

Технологія	E_{corr} , V	i_{corr} , A·cm ⁻²	R_f	R_{ct}	R_p
			$\Omega \cdot \text{cm}^2$		
ТТ	-0,52	$5,13 \cdot 10^{-5}$	216,0	190,1	406,1
АТ	-0,55	$6,51 \cdot 10^{-5}$	203,1	153,4	356,5
ПМ	-0,53	$9,40 \cdot 10^{-5}$	137,4	103,9	241,3
ВТ	-0,55	$1,18 \cdot 10^{-4}$	132,0	83,2	215,2

Нижчу корозійну тривкість титану, виготовленого перспективними методами, можна пояснити так. Залишкова поруватість титану, отриманого ПМ, погіршує його корозійну тривкість. Це пояснюємо тим, що пористість збільшує фактичну площу контакту з електролітом. Крім того, великі та з'єднані між собою пори підвищують фактичну площу контакту титану з агресивним розчином, що в результаті сприяє інтенсифікації корозійних процесів [2, 17]. Типова метастабільна α' -структура, характерна для АМ, негативно впливає на корозійну тривкість титану, оскільки має "вищий енергетичний стан", що призводить до більшої інтенсивності розчинення під час корозійних випробувань порівняно зі стабільними α -фазами [10, 11, 16]. Крупнозерниста структура титану, а особливо структура Відманштеттена, яка притаманна ВТ, також інтенсифікує корозійні процес [15, 19]. Зважаючи на те, що усі запропоновані технології забезпечують розміри α -зерен у декілька разів більші, ніж традиційна технологія, це може пояснити погіршення протикорозійних характеристик. Всі запропоновані нові технології виготовлення титану забезпечують вищий вміст домішок O і N у ньому порівняно з ТТ, що також є причиною погіршення його корозійної тривкості [21].

ВИСНОВКИ

Встановлено, що незважаючи на економічну та екологічну виправданість, титан, виготовлений за новими і перспективними технологіями, має нижчу корозійну тривкість, ніж отриманий традиційно. Пояснюємо це тим, що після запропонованих способів виготовлення утворюється характерна структура титану, яка має нижчі електрохімічні характеристики у 20%-му розчині НСІ, ніж після традиційного виготовлення. Згідно з отриманими результатами, показано, що залежно від технології виготовлення протикорозійні властивості титану знижуються так: ТТ→АТ→ПМ→ВТ. Тому під час їх вибору слід також враховувати зв'язок між

структурними особливостями, властивими тій чи іншій технології, і корозійною тривкістю титану.

1. *Titanium for consumer applications* / Eds.: F. Froes (Sam), M. Qian, and M. Niinomi // An introduction to titanium in consumer applications. – Elsevier, 2019. – P. 1–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815820-3.00001-0>
2. *Influence of manufacturing parameters on microstructure evolution and corrosion resistance of powder metallurgy titanium* / I. Pohrelyuk, S. Lavrys, K. Shliakhetka, D. Savvakin, and O. Tkachuk // Powder Materials and Processing for Extreme Environments. – 2023. – **75**. – P. 816–824. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05627-z>
3. *Comparative study on the densification process of different titanium powders* / S. Dong, G. Ma, P. Lei, T. Cheng, D. Savvakin, and O. Ivasishin // Adv. Powder Technol. – 2021. – **32**. – P. 2300–2310. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2021.05.009>
4. *Tailoring porosity and microstructure of alpha-titanium by combining powder metallurgy and ultrasonic impact treatment to control elastic and fatigue properties* / B. N. Mordyuk, A. I. Dekhtyar, D. G. Savvakin, and N. I. Khripta // J. of Mater. Eng. and Perform. – 2022. – **31**. – P. 5668–5678. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-06633-7>
5. *Chen T., Suryanarayana C., and Yang C. Advanced titanium materials processed from titanium hydride powder* // Powder Technol. – 2023. – **423**. – Article number 118504. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118504>
6. *Ivasishin O. and Moxson V. Low-cost titanium hydride powder metallurgy* // Titanium powder metallurgy / Eds.: M. Qian, and F. H. (Sam) Froes. – Butterworth-Heinemann, 2015. – P. 117–148. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800054-0.00008-3>
7. *Additive manufacturing of Ti–6Al–4V parts through laser metal deposition (LMD): Process, microstructure, and mechanical properties* / A. Azarniya, X. G. Colera, M. J. Mirzaali, S. Sovizi, F. Bartolomeu, M. S. Weglowski, W. W. Wits, C. Y. Yap, J. Ahn, G. Miranda, F. S. Silva, H. R. M. Hosseini, S. Ramakrishna, and A. A. Zadpoor // J. Alloys Compd. – 2019. – **804**. – P. 163–191. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.255>
8. *Dutta B. and (Sam) Froes F. H. The additive manufacturing (AM) of titanium alloys* // Met. Powder Rep. – 2017. – **72**. – P. 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2016.12.062>
9. *Additive manufacturing of titanium-based alloys. A review of methods, properties, challenges, and prospects* / T. S. Tshephe, S. O. Akinwamide, E. Olevsky, and P. A. Olubambi // Heliyon. – 2022. – **8**. – Article number e09041. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09041>
10. *Corrosion behavior of near-alpha titanium alloy fabricated by additive manufacturing* / S. Lavrys, I. Pohrelyuk, H. Veselivska, A. Skrebtsov, J. Kononenko, and Y. Marchenko // Mater. Corr. – 2022. – **73**. – P. 2063–2070. <https://doi.org/10.1002/maco.202213105>
11. *Role of structural hierarchy on mechanics and electrochemistry of wire arc additive manufactured (WAAM) single phase titanium* / B. Palacios, T. Paul, S. M. A. K. Mohammed, K. Orikasa, D. John, K. Rodriguez, T. Thomas, S. Langan, A. Michelson, and A. Agarwal // J. Manufact. Proc. – 2023. – **93**. – P. 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.03.025>
12. *A review: Sustainable recovery of titanium from secondary resources* / E. Feng, D. Gao, Y. Wang, F. Yu, C. Wang, J. Wen, Y. Gao, G. Huang, and S. Xu // J. Environ. Manag. – 2023. – **339**. – Article number 117818. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117818>
13. *Sustainable recovery of titanium alloy: From waste to feedstock for additive manufacturing* / V. Tebaldo, G. Gautier di Confienigo, D. Duraccio, and M. G. Faga // Sustainability. – 2024. – **16**. – Article number 330. <https://doi.org/10.3390/su16010330>
14. *Структура і властивості зливків, отриманих з відходів листової обрізі титану VT1-0 електрошлаковим переплавом у відкритому кристалізаторі* / Д. І. Білоник, О. Є. Капустян, І. А. Овчинникова, І. М. Білоник, Г. М. Лаптева // Сучасна електрометалургія. – 2023. – № 1. – С. 25–32. <https://doi.org/10.37434/sem2023.01.04>
15. *Improving corrosion resistance of additively manufactured Ti6Al4V titanium alloy by post heat treatment* / S. Lavrys, M.-O. Danyiak, I. Pohrelyuk, and O. Tkachuk // Procedia Struct. Integr. – 2024. – **53**. – P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.01.030>

16. *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>
17. *Makena I. M. and Shongwe M. B. Effects of porosity on the corrosion behaviour of PM-fabricated titanium foams for biomedical applications* // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2024. – **19**. – Article number 100495. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100495>
18. *Effects of sintering temperature and yttria content on microstructure, phase balance, fracture surface morphology, and strength of yttria-stabilized zirconia* / V. Kulyk, Z. Duriagina, A. Kostyryzhev, B. Vasylyv, and O. Marenych // *Appl. Sci.* – 2022. – **12**. – Article number 11617. <https://doi.org/10.3390/app122211617>
19. *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>
20. *Corrosion electrochemical behaviors of titanium in HCl-acidizing fluid used in natural gas exploitation* / X. Zhong, S. Yu, J. Hu, L. Chen, Y. Shi, Z. Zhang, S. Gao, D. Zeng, T. Shi // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2017. – **12**. – P. 2875–2892. <https://doi.org/10.20964/2017.04.26>
21. *Impurities in commercial titanium dental implants – A mass and optical emission spectrometry elemental analysis* / A. Stricker, T. Bergfeldt, T. Fretwurst, O. Addison, R. Schmelzeisen, R. Rothweiler, K. Nelson, and C. Gross // *Dent. Mater.* – 2022. – **38**. – P. 1395–1403. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.06.028>
22. *Fojt J., Joska L., and Málek J. Corrosion behaviour of porous Ti–39Nb alloy for biomedical applications* // *Corr. Sci.* – **71**. – Article number 78. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.007>

Одержжно 05.06.2024