

ВПЛИВ ОСОБЛИВОСТЕЙ МІКРОСТРУКТУРИ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ, ОТРИМАНИХ ЗА ПОРОШКОВИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ

І.М. Погрелюк¹, Д.Г. Саввакін², О.О. Стасюк², Х.С. Шляхетка¹

¹Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України.
79060, м. Львів, вул. Наукова, 5. E-mail: rminasu@ipm.lviv.ua

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.
03680, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 36. E-mail: metall@imp.kiev.ua

Досліджено корозійну стійкість спеченого титанового сплаву Ti-6Al-4V із різними структурними станами гравіметричним та електрохімічним методами у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти. Змінюючи технологічні параметри у процесі виготовлення спеченого сплаву, скерована його поруватість в межах 1...4 %. Встановлена загальна тенденція до сповільнення корозійних процесів зі зменшенням поруватості сплаву. Показано, що зниження об'ємної частки пор до 1...2 %, а також сфероїдизація та зменшення їх розмірів підвищують опір корозії. Бібліогр. 9, табл. 2, рис. 6.

Ключові слова: титановий сплав Ti-6Al-4V; порошкова металургія; порошок; гідрид титану; хлоридна кислота; корозійна стійкість

Матеріали на основі титану характеризуються унікальним комплексом властивостей, серед яких висока міцність, збалансовані інші механічні характеристики та низька питома вага [1]. В той же час не менш важливими є висока корозійна стійкість титану в кислотних та лужних середовищах і чудові біосумісні характеристики, саме завдяки яким титанові сплави широко використовуються не лише в авіабудуванні, але і в галузях, пов'язаних з наявністю агресивних середовищ, тобто в хімічній промисловості, медицині, суднобудуванні тощо [1, 2]. Вироби з технічно чистого титану і титанових сплавів, отримані традиційними багатостадійними способами литва, гарячого деформування та механічної обробки, демонструють достатню стійкість під час тривалої експлуатації в агресивних умовах хімічного виробництва, в нафтогазовій сфері, в контакт з біологічними тканинами та у морській воді. Але титанові сплави і вироби, отримані цим шляхом, мають високу вартість, що обмежує їх використання і вимагає розробки нових економічних способів виготовлення. Суттєво знизити вартість виготовлення титанових матеріалів і виробів дозволяють технології порошкової металургії [3, 4]. Крім економічного аспекту порошковий підхід має і ряд металургійних переваг, дозволяючи уникати ряду проблем, пов'язаних з ростом зерна та появою сегрегацій домішок і легувальних елементів, які традиційно виникають при виплавці зливків.

Проте титанові матеріали, отримані за різними порошковими технологіями, характеризуються

особливою мікроструктурою із наявністю залишкових пор та специфічним вмістом домішок [4, 5], що часто веде до суттєвої деградації фізико-механічних характеристик і потенційної втрати показників корозійної стійкості. Систематично не досліджено наскільки різний рівень залишкової поруватості та специфічний вміст домішок в титанових сплавах, створених за порошковим підходом, може вплинути на зміну їх корозійних характеристик.

Метою даної роботи було встановити закономірності впливу мікроструктурних параметрів титанових сплавів, створених за порошковим підходом, на їх корозійну стійкість та рекомендувати структурні стани з антикорозійними та іншими фізико-механічними характеристиками на рівні, достатньому для практичного використання в хімічному виробництві.

Матеріали і методики досліджень. Досліджуваний спечений сплав VT6 (Ti-6Al-4V, мас. %) отримано технологічно найпростішим способом холодного пресування та вакуумного спікання порошкових сумішей на основі TiH₂ з додаванням лігатури 60 % Al-40 % V.

Порошок гідриду титану обрано як стартовий матеріал завдяки водню, який є тимчасовим легувальним елементом до металу, що дає значні переваги в процесі формування масивних сплавів [6, 7]. Атомарний водень видаляється з кристалічної ґратки титану при вакуумному нагріванні, очищаючи метал від домішок (кисень, вуглець, хлор), і одночасно спричиняючи послідовності фазових перетворень, які активують дифузійні процеси,

І.М. Погрелюк — <http://orcid.org/0000-0002-3009-2829>, Д.Г. Саввакін — <http://orcid.org/0000-0003-4001-2973>,

О.О.Стасюк — <http://orcid.org/0000-0002-2781-3293>, Х.С. Шляхетка — <https://orcid.org/0000-0001-9995-4901>

та, відповідно, спікання порошків. Це забезпечує досягнення відносної густини спеченого матеріалу до 98...99 % без прикладання тисків в процесі спікання. При цьому концентрація водню в металі знижується до безпечної, що унеможливує прояв водневої крихкості для спеченого матеріалу, сформованого із порошкових сумішей на основі гідриду. Використання порошку гідриду титану створює унікальні можливості для регулювання залишкової поруватості, розмірів зерна та вмісту домішок в спечених матеріалах, забезпечуючи формування оптимізованих структурних станів з суттєво вищими механічними характеристиками, ніж при використанні традиційних не наводнених титанових порошків.

Використовували порошок гідриду титану двох розмірних фракцій: відносно дрібний (<100 мкм) та, для порівняння, відносно крупний (100...200 мкм). Розміри лігатури 60 % Al–40 % V складала <63 мкм. Після змішування порошків у необхідних пропорціях отримані суміші пресували при тисках в діапазоні 150...650 МПа та спікали у вакуумній печі при температурах від 1000 до 1350 °С протягом 4 год. Під час високотемпературних витримок одночасно відбувалися процеси десорбції водню та спікання порошкових частинок. Дифузія легувальних елементів із частинок лігатури вела до формування їх однорідного розподілу по об'єму титанової матриці. Зміна вказаних параметрів (розміри порошкових частинок, тиск їх пресування та температура спікання) для виготовлення різних зразків забезпечувала отримання структурних станів, що відрізнялися залишковою поруватістю (відносною густиною), розмірами зерна і різним ступенем хімічної і мікроструктурної однорідності матриці Ti–Al–V.

Мікроструктуру спечених матеріалів досліджували методами оптичної і сканувальної електронної мікроскопії із аналізом локального хімічного складу, густину визначали гідростатичним способом. Для оцінки механічних характеристик проводили дослідження матеріалів на розтяг та визначали їх твердість за Віккерсом.

Корозійну поведінку спечених матеріалів із різними структурними станами досліджували гравіметричним та електрохімічним методами у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти.

Швидкість корозії спечених матеріалів визначали гравіметричним методом за зміною маси зразків після експозиції 504 h в агресивному середовищі (без перемішування, за вільного доступу повітря та за кімнатної температури). Потенціодинамічні корозійні дослідження здійснювали на потенціостаті IPC-Pro в діапазоні потенціалів 1,0...2,5 В зі швидкістю розгортки потенціалу 2 мВ/с. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод — титан, електрод порівняння — хлор срібний і допоміжний — платиновий. Використовували хімічно чисту кислоту та дистильовану воду.

Результати досліджень і їх обговорення. *Мікроструктурні особливості сплаву VT6.* Вплив технологічних параметрів виготовлення на мікроструктурні особливості сплаву VT6 наведено в табл. 1. Типові мікроструктури цих матеріалів показано на рис. 1. З представлених даних випливає, що використання температури 1050 °С для синтезу сплаву не забезпечує досягнення однорідного розподілу легувальних елементів в титановій матриці, і, відповідно, не досягається формування однорідної мікроструктури сплаву. При температурах від 1200 °С і вище отримані матеріали відповідають критерію однорідності мікроструктури, при цьому залишкова поруватість та розміри зерен, крім температури, визначаються тиском пресування порошкових сумішей та розмірами порошку.

Вища температура, менші розміри частинок та більший тиск пресування знижують поруватість і сприяють переходу від крупних пор розмірами 60...100 мкм неправильної витягнутої форми до сферичних пор відносно малого розміру (15...25 мкм) (рис. 1). Одночасно розміри зерна суттєво збільшуються, складаючи від 60...80 мкм при температурі спікання 1200 °С до 150...170 мкм при 1350 °С. Твердість матеріалів за Віккерсом є на рівні 320...340 HV без очевидного впливу частки залишкових пор на твердість.

Випробування на розтяг зразків сплаву VT6 показали, що при умові досягнення мікроструктурної однорідності, при зміні поруватості в межах 1...3 %, їх міцність змінюється незначно, складаючи 990...1005 МПа. Видовження при цьому суттєвіше знижується із збільшенням поруватості, від 11,5 % для мінімізованої поруватості до 8 % при

Таблиця 1. Технологічні параметри виготовлення сплаву VT6 та їх вплив на густину і формування однорідної структури

№ експерименту	Розмір порошку, мкм		Тиск пресування, МПа	Температура спікання, °С (тривалість 4 год)	Поруватість, %/густина, г/см ³	Мікроструктура
	TiH ₂	лігатури Al–V				
1	<100	<63	650	1200	1,1/4,38	Однорідна пластинчаста (α+β)
2	→→	→→	150	→→	3,0/4,30	
3	100...200	→→	650	→→	2,5/4,32	
4	<100	→→	→→	1350	1,0/4,39	
5	→→	→→	→→	1050	4,1/4,25	Неоднорідна

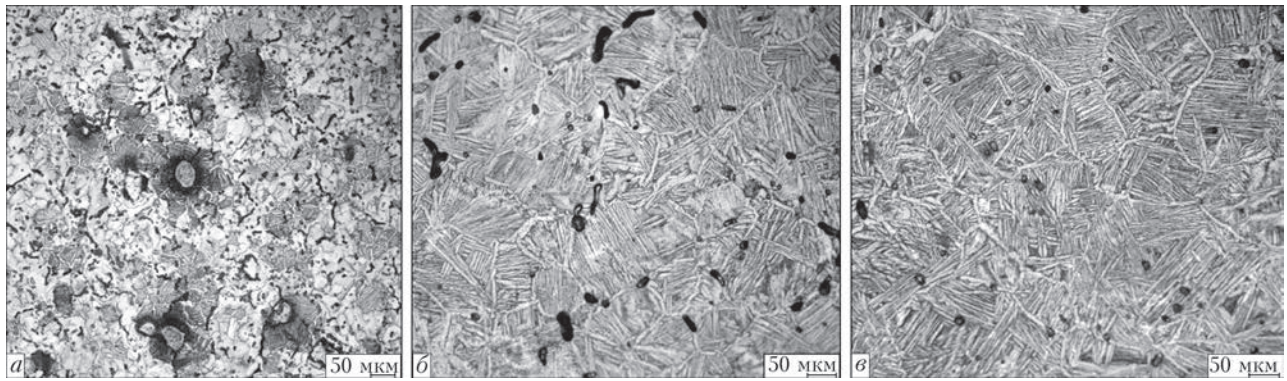


Рис. 1. Мікроструктура сплаву ВТ6, синтезованого згідно різних технологічних параметрів (табл. 1): *a* — експеримент № 5; *б* — № 3; *в* — № 1

3 % пор. Вказаний рівень міцності є дещо вищим, ніж регламентується для литого гарячедеформованого сплаву ВТ6 (не нижче 890 МПа), в той час як видовження — меншим, що пояснюється дещо підвищеним вмістом домішок (на рівні 0,25 %) в матеріалах, отриманих за порошковою технологією. Попередні результати свідчать, що за даним гідридним підходом можна отримати сплав ВТ6 із вмістом кисню 0,13...0,20 %, в цьому випадку видовження гарантовано перевищує 10 % [8].

Корозійна стійкість сплаву ВТ6. Корозійну стійкість сплаву ВТ6, отриманого за порошковими технологіями, досліджували гравіметричним та електрохімічним методами у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти.

Результати досліджень корозійної стійкості спеченого сплаву ВТ6 засвідчили загальну тенденцію до пришвидшення корозійних процесів зі збільшенням поруватості (зменшенням густини) матеріалу. Ваговий показник швидкості корозії $K_{\text{мас}}$ наведено в табл. 2.

Якщо розглядати зразки, котрі пресували за тиску 650 МПа та спікали за температур 1200 та 1350 °С, коли формується малопорувата однорідна структура з замкнутими порами, кількість яких не перевищує 2 %, то в результаті експозиції такого матеріалу у розчині хлоридної кислоти матеріал впродовж усього часу витримки розчиняється рівномірно. Це підтверджує дослідження макроструктури матеріалу після експозиції 144 год, однак зі збільшенням витримки у агресивному середовищі спостерігали деяку відмінність у характері корозійних пошкоджень. Матеріал, спечений за температури 1200 °С, має виражені пошкодження в центрі зразка, пори активно розтравлюються (рис. 2, *a, в*). У матеріалі, отриманому спіканням за температури 1350 °С, таких пошкоджень не виявлено, однак розтравлюються окремі фази (рис. 2, *б, г*). Таку відмінність можна пояснити дисперснішою мікроструктурою матеріалу, спеченого за 1200 °С, що може провокувати збільшення гальванопор та сприяти інтенсивнішому розтравленню поверхні.

Зниження температури спікання до 1050 °С призводить до формування неоднорідної структури з залишками нерозчинених частин лігатури. Кількість залишкових пор становить 4,2 %. Пори витягнутої неправильної геометричної форми. В результаті цього корозійна стійкість матеріалу відчутно знижується. Показник швидкості корозії за експозиції 432 год майже у 3...8 раз вищий, ніж для матеріалу, спеченого за вищих температур (табл. 2). В результаті хімічної та мікроструктурної неоднорідності корозійні руйнування є нерівномірними. Значні пошкодження матеріалу знаходяться в центрі зразка (рис. 3).

Результати гравіметричних досліджень засвідчили підвищення швидкості корозії і для зразків, виготовлених за низького тиску пресування та з порошкової суміші, в котрій частинки гідриду титану мали розміри 100...200 мкм (табл. 2). Хоча їх хімічна та мікроструктурна однорідність відповідала сплаву ВТ6, однак у структурі були виявлені пори витягнутої форми крупніших розмірів (50...100 проти 15...25 мкм). Поруватість таких зразків складала 2,5...3,0 %. Очевидно, що саме кількість та форма залишкових пор у цьому випадку відіграють вирішальну роль у погіршенні корозійної стійкості матеріалу.

Для зразків, синтезованих за низького тиску пресування та з крупнодисперсного порошку гідриду титану, характерним є нерівномірне розчинення поверхні, подібне до ямкової корозії, хоча такі корозійні пошкодження можуть бути і наслідком значного розтравлення пор. Можливо в структурі траплялись окремі відкриті порові кана-

Таблиця 2. Вплив поруватості на швидкість, струм та потенціал корозії спеченого сплаву ВТ6 у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти

Поруватість, %	$K_{\text{мас}}$, г/(м ² ·год)	$i_{\text{кор}}$, А/м ²	$E_{\text{кор}}$, В
4,1	3,576	0,471	-0,282
3,0	1,309	0,132	-0,184
2,5	0,994	0,059	-0,246
1,1	0,447	0,044	-0,264
1,0	0,436	0,019	-0,216

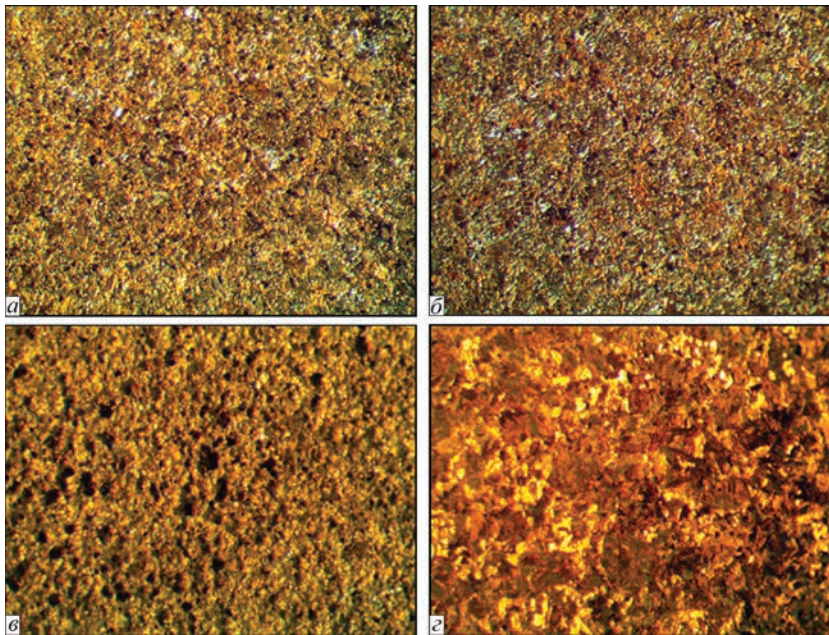


Рис. 2. Макроструктура зразків сплаву ВТ6 поруватістю 1,1 % (а, в) та 1,0 % (б, г): експозиція у кислоті 144 (а, б) та 538 год (в, г)

ли, котрі пришвидшили потрапляння агресивного середовища вглиб матеріалу, або ж відчутніше проявилось явище так званого зонального обособлення [9]: спечений матеріал ніби розбивається на зони, всередині яких поруватість менша. Не виключено, що розчинення матеріалу по таких зонах і є причиною глибоких пошкоджень (рис. 4).

Кінетику корозійного розчинення спеченого сплаву різної поруватості в 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти представлено на рис. 5. Зразки сплаву з поруватістю 1,1 % монотонно розчиняються за базової експозиції у кислоті. Для зразків з поруватістю 3,0 % до 200 год експозиції у кислоті втрати маси вищі і монотонно зростають. З подовженням експозиції розчинення інтенсифікується. Збільшення поруватості до 4,1 % суттєво пришвидшує процес розчинення. При експозиції до 360 год втрати маси стрімко зростають і лише після цього спостерігається слабка тенденція до сповільнення розчинення.

Потенціодинамічні поляризаційні криві спеченого сплаву ВТ6 в розчині хлоридної кислоти типові для сплавів, схильних до пасивації (рис. 6).

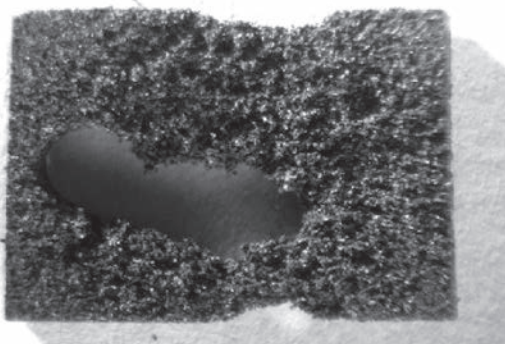


Рис. 3. Зразок сплаву ВТ6 із поруватістю 4,1 % після 144 год експозиції у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти

Характер анодних кривих свідчить про утворення стійких оксидних плівок.

Спостерігається кореляція між результатами, отриманими гравіметричним та електрохімічними дослідженнями. Значення густини струмів корозії (табл. 2) вказують на те, що зі збільшенням залишкової поруватості сплаву, а також за наявності хімічної і мікроструктурної неоднорідності матеріалу струми корозії підвищуються на порядок порівняно з однорідним, малопористим структурним станом (поруватість 2,5...1,0 %).

Висновки

1. Встановлено вплив технологічних параметрів (розміри порошкових частинок гідриду титану та легувальної лігатури, тиск їх пресування, температура спікання) на досягнення хімічної і мікроструктурної однорідності спеченого сплаву Ті-6Al-4V. Зміною технологічних параметрів порошкового процесу отримано зразки сплаву ВТ6

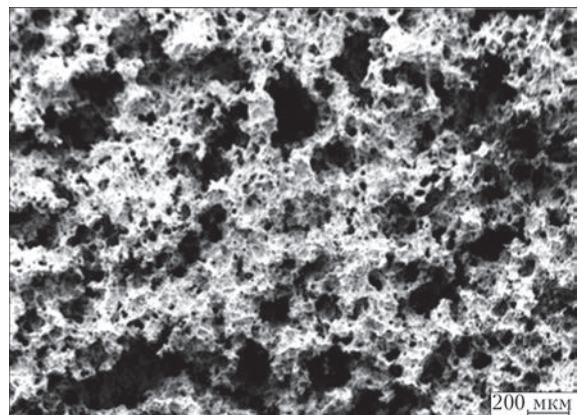


Рис. 4. Поверхня спеченого титанового сплаву ВТ6 з поруватістю 3,0 % після 504 год експозиції у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти

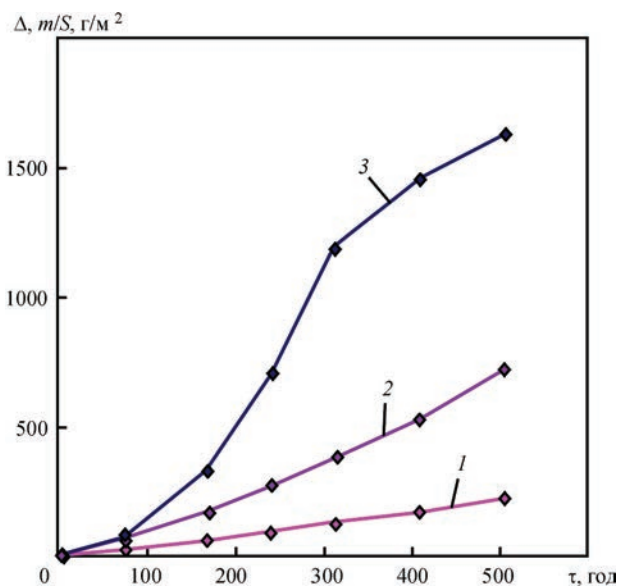


Рис. 5. Кінетика корозійного розчинення спеченого сплаву ВТ6 у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти з залишковою поруватістю, %: 1 — 1,1; 2 — 3,0; 3 — 4,1

з різними мікроструктурними станами і поруватістю в межах 1...4 %. Показано, що саме залишкова поруватість є ключовим структурним фактором, який визначає корозійну стійкість матеріалу.

2. Дослідження корозійної стійкості спечених матеріалів в 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти показали, що зниження об'ємної частки пор до 1...2 %, їх сфероїдизація та мінімізація розмірів значно підвищують опір корозії, забезпечуючи досягнення високих корозійних характеристик, достатніх для практичного використання в агресивних умовах хімічного виробництва.

3. Дослідно-промислові випробування на ТОВ «Запорізький титано-магнієвий комбінат» підтвердили перспективу порошкового підходу для отримання титанових сплавів та рекомендували його до впровадження на промислових підприємствах для виготовлення титанових деталей трубопроводів, запірної арматури тощо.

EFFECT OF MICROSTRUCTURAL FEATURES ON CORROSION RESISTANCE OF TITANIUM ALLOYS PRODUCED BY POWDER TECHNOLOGIES

I.M. Pogrelyuk¹, D.G. Savvakina², O.O. Stasyuk², Kh.S. Shlyakhtak¹

¹G.V. Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine.

5 Naukova Str., 79060, Lviv, Ukraine. E-mail: pminasu@ipm.lviv.ua

²G.V. Kurdyumov Institute of Metal Physics.

36 Vernadskii Prosp. 03680, Kyiv, Ukraine. E-mail: metall@imp.kiev.ua

Corrosion resistance of sintered titanium alloy Ti-6Al-4V in different structural states was investigated by gravimetric and electrochemical methods in 20 % aqueous solution of hydrochloric acid. By changing the technological parameters in the process of manufacturing the sintered alloy, it was possible to control its porosity in the range of 1...4 %. A general tendency of slowing down of the corrosion processes with decrease in porosity was established. It is shown that reducing the volume fraction of pores to 1...2 %, as well as spheroidizing them and reducing their size increase the corrosion resistance. Ref. 9, Tabl. 2, Fig. 6.

Key words: titanium alloy Ti-6Al-4V; powder metallurgy; powder; titanium hydride; hydrochloric acid; corrosion resistance

Надійшла до редакції 13.07.2020

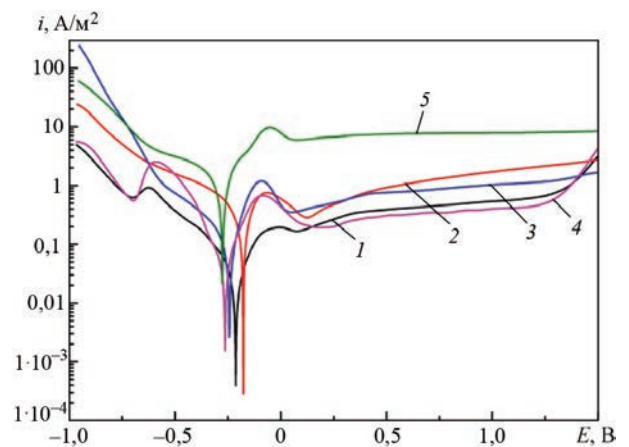


Рис. 6. Потенціодинамічні криві спеченого сплаву ВТ6 різної поруватості у 20%-ному водному розчині хлоридної кислоти з поруватістю, %: 1 — 1,1; 2 — 3,0; 3 — 2,5; 4 — 1,0; 5 — 4,1

Список літератури/References

- Lutjering, G., Williams, J.C. (2007) *Titanium*. Berlin Heidelberg, Springer, 2nd Ed.
- Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J. (2012) Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, **8**, 3888–3903.
- Fang, Z.Z., Paramore, J.D., Sun, P. et al. (2018) Powder metallurgy of titanium — past, present and future. *Intern. Mater. Rev.*, **63**(7), 407–459.
- Ma Qian, Froes, F.H. (2015) *Titanium powder metallurgy: Science, technology and applications*. Elsevier.
- Froes, F.H., Eylon, D. (1990) Powder metallurgy of titanium alloys. *Intern. Mater. Rev.*, **35**(3), 162–182.
- Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G., Gumenyak, N.M. (2011) Dehydrogenation of powder titanium hydride and its role in sintering activation. *Metallofizika i Novejshie Tekhnologii*, **33**(7), 899–917 [in Russian].
- Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G., Gumenyak, M.M., Bondarchuk, A.B. (2012) Role of surface contamination in titanium PM. *Key Engineering Materials*, **520**, 121–132.
- Ivasishin, O.M., Savvakina, D.G. (2010) The impact of diffusion on synthesis of high-strength titanium alloys from elemental powder blends. *Ibid.*, **436**, 113–121.
- Balshin, M.Yu. (1972) *Scientific fundamentals of powder metallurgy and fiber metallurgy*. Moscow, Metallurgiya [in Russian].