

УДК 669.295:621.78

ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ ТИТАНУ ВТОРИННОГО ВИГОТОВЛЕННЯ ЛЕГУВАННЯМ МОЛІБДЕНОМ

І. М. ПОГРЕЛЮК¹, Д. І. БІЛОНІК², С. М. ЛАВРИСЬ¹, І. М. БІЛОНІК²,
Р. В. ПРОСКУРНЯК¹, О. Є. КАПУСТЯН²

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

² Національний університет "Запорізька політехніка"

Досліджено вплив легування молібденом (Mo) на електрохімічні властивості α -титану, виготовленого за вторинною технологією (виливок $\varnothing$ 55 mm формували електрошлаковим переплавом у відкритому кристалізаторі, а витратний електрод складався з відходів листового обрізання технічно чистого титану (90 wt%) та молібдену (10 wt%)). Електрохімічну поведінку титану оцінювали потенціодинамічним методом у розчинах 40% H₂SO₄ та 20% HCl. Встановлено, що легований Mo титан має вищу корозійну тривкість порівняно з вторинно виготовленим та технічно чистим (BT1-0) титаном.

Ключові слова: титан, вторинна технологія, електрошлаковий виливок, легування, молібден, корозійна тривкість.

The effect of alloying with molybdenum (Mo) on the electrochemical properties of α -titanium manufactured by secondary technology was investigated (electroslag remelting in an open mould to produce a 55 mm diameter casting). The consumable electrode was made from the cutting waste (sheet scrap) of commercially pure titanium (90 wt%) and molybdenum (10 wt%). The electrochemical behaviour in 40% H₂SO₄ and 20% HCl solutions of the studied titanium was evaluated by the potentiodynamic polarization method. The Mo-alloyed titanium has higher corrosion resistance compared to secondary manufactured and commercially pure VT1-0 titanium.

Keywords: titanium, secondary technology, electroslag ingot, alloying, molybdenum, corrosion resistance.

Вступ. Рециклінг відходів титану та його сплавів зі застосуванням сучасних економічно вигідних технологій для отримання виливків титану, дослідження його механічних, технологічних характеристик і корозійної тривкості є важливою і актуальною задачею [1, 2].

Титан вторинного виготовлення методом електрошлакової виплавки у відкритому кристалізаторі, який отримують переплавленням витратних електродів зі 100% відходів листового обрізання титану BT1-0, має підвищену міцність, добре обробляється різанням, тиском та зварюється. Макроструктура виливка такого титану – монолітна і однорідна [3, 4]. Низька ціна і хороший комплекс механічних та технологічних властивостей розширює спектр його застосування у металургійній чи хімічній промисловості. Проте через крупнозернисту структуру і високий вміст домішок кисню та азоту він має низькі протикорозійні властивості [5–8], що обмежує його використання у цих галузях.

Найдієвіший спосіб підвищити корозійну тривкість – легування титану корозійно тривкими металами (Mo, Zr, Nb, Hf, Ta, Re, Pd та ін.), які формують на поверхні стабільнішу і пасивнішу захисну оксидну плівку [9–11]. Враховуючи,

що вартість молибдену суттєво нижча порівняно з іншими легувальними елементами [12, 13], доцільно оцінити його вплив на корозійну тривкість вторинно виготовленого титану [13, 14].

Мета роботи – вивчити електрохімічну поведінку легованого Мо та нелегованого вторинно виготовленого титану та порівняти з протикорозійними властивостями стандартного технічно чистого титану BT1-0 у 40%-му розчині сульфатної (H_2SO_4) та 20%-му розчині хлоридної (HCl) кислот.

Методологія. Виливки титану вторинного виготовленого отримували електрошлаковим переплавом у відкритому мідному водоохолоджуваному кристалізаторі з аргоновим захистом шлакової ванни (безвакуумне плавлення). Параметри процесу такі: діаметр кристалізатора – 55 mm; флюс – 100% CaF_2 ; струм 1800...1900 A; напруга – 27,1 V [15]. Для виготовлення нелегованого титану використовували витратний електрод з перерізом 15×25 mm, отриманий з 100% відходів листового обрізання технічно чистого титану BT1-0. Для легованого Мо титану використовували електрод з титанової частини (90%) (з таких же відходів, що і нелегований) і молибденової (10%) марки МЧ, виготовленої на Коростеньському металургійному заводі (Україна). Дві компоненти з'єднували між собою TIG-зварюванням. Хімічний склад отриманих електрошлакових виливків та технічно чистого титану BT1-0 наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад дослідних матеріалів, wt%

Матеріал	Ti	Si	Fe	C	O	N	H	Mo
Технічно чистий Ti (BT1-0)	99,2	0,09	0,29	0,05	0,15	0,032	0,008	–
Вторинно виготовлений Ti	99,1	0,07	0,30	0,08	0,30	0,051	0,005	–
Вторинно виготовлений Ti–Mo	89,4	0,07	0,29	0,06	0,28	0,048	0,007	9,85

Електрохімічні дослідження виконували на потенціостаті IPC-Pro у потенціодинамічному режимі, використовуючи програму ПРС 2000. Електролітами слугували водні розчини кислот – 20% HCl (ГОСТ 3118-77) та 40% H_2SO_4 (ДСТУ ГОСТ 2184:2018). Експериментували в триелектродній скляній комірці об'ємом 50 ml з платиновим і порівняльним хлоридсрібним електродами. Після занурення зразка в розчин зміну потенціалу в часі вимірювали впродовж 2 h з інтервалом 1 s. Поляризаційні криві знімали в області потенціалів $-1...2,5$ V за швидкості розгортки 1 mV/s. Потенціал і струм корозії визначали методом екстраполяції Тафеля.

Усі зразки перед електрохімічними дослідженнями механічно полірували до шорсткості поверхні $Ra = 0,1 \mu m$. Для достовірності результатів експеримент повторювали принаймні три рази для кожного зразка.

Результати та обговорення. Кінетику електрохімічної поведінки досліджуваних зразків оцінювали за зміною електродного потенціалу в часі у 40% H_2SO_4 (рис. 1a). Упродовж усієї витримки стаціонарний потенціал (E_{OCP}) для технічно чистого та вторинно виготовленого титану мав від'ємні значення (рис. 1a, криві 1 і 2), що може свідчити про схильність поверхні до розчинення. Така його поведінка вказує на низьку корозійну тривкість. Значення стаціонарного потенціалу подані у табл. 2. Іншу поведінку спостерігаємо для легованого 10% Мо титану (рис. 1a, крива 3), стаціонарний потенціал якого зсувається на 0,6 V у додатний бік порівняно з іншими зразками і становить 0,142 V. Це свідчить про вищу схильність до пасивації і ушляхетнення матеріалу, що може сприяти кращій корозійній тривкості.

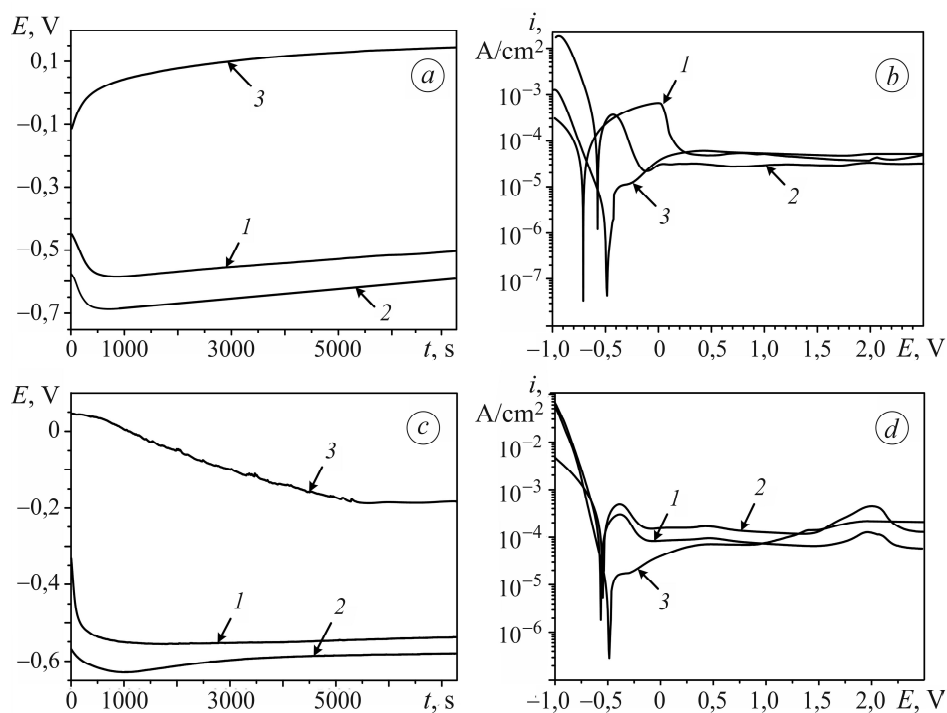


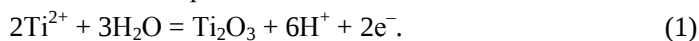
Рис. 1. Зміна стаціонарного потенціалу в часі (a, c) і поляризаційні криві (b, d) для технічно чистого (1), вторинно виготовленого (2) та легованого Мо (3) титану у 40% H_2SO_4 (a, b) та 20% HCl (c, d).

Fig. 1. Open circuit potential vs time (a, c) and polarization curves (b, d) for commercially pure (1), secondary manufactured (2), and alloyed with Mo (3) titanium in 40% H_2SO_4 (a, b) and 20% HCl (c, d).

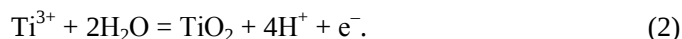
Таблиця 2. Електрохімічні параметри титану, виготовленого різними технологіями у розчинах неорганічних кислот

Матеріал	E_{OCP}, V	$E_{\text{соп}}, \text{V}$	$i_{\text{соп}}, \text{A/cm}^2$
	40% H_2SO_4 / 20% HCl		
Технічно чистий Ті (BT1-0)	-0,505 / -0,537	-0,707 / -0,52	$3,68 \cdot 10^{-5} / 5,13 \cdot 10^{-5}$
Вторинно виготовлений Ті	-0,595 / -0,579	-0,575 / -0,55	$1,37 \cdot 10^{-4} / 1,18 \cdot 10^{-4}$
Вторинно виготовлений Ті-Мо	0,142 / -0,184	-0,512 / -0,47	$3,12 \cdot 10^{-6} / 1,71 \cdot 10^{-5}$

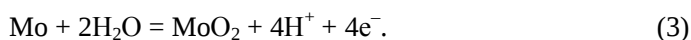
За катодної поляризації у 40% H_2SO_4 усіх досліджуваних титанових зразків (рис. 1b) відбувається вільне катодне розчинення оксидів і накопичення йонів титану Ti^{2+} у розчині. При цьому може утворюватися TiH_2 під час взаємодії Ті з йонами H^+ в області від'ємних потенціалів. На анодній кривій для технічно чистого титану спостерігаємо широку пасивну область за потенціалів 0,33...1,97 V (рис. 1b, крива 1). За подальшого зростання потенціалу в діапазоні 2,0...2,5 V виділяється кисень. Густина струму пасивації становить $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Очевидно, це пов'язано з формуванням оксидів за реакцією [13]



На анодній кривій вторинно виготовленого титану за потенціалів 0,03...2,5 V спостерігаємо широку пасивну область (рис. 1b, крива 2). Густина струму пасивації становить $2,8 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Слід відзначити, що густина струму корозії у 3,7 раза вища, а потенціал корозії зсувається в додатний бік порівняно з титаном BT1-0 (табл. 2). Очевидно, це пов'язано з формуванням оксиду титану нижчої валентності за реакцією [13]

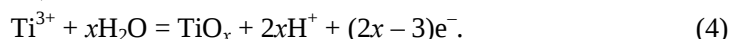


Для легованого Мо титану густина струму пасивації є найвищою і становить $6,11 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. Натомість густина струму корозії у ~ 40 разів нижча, потенціал корозії зсувається в додатний бік порівняно з вторинно виготовленим титаном (табл. 2). На анодній кривій (рис. 1b, крива 3) у діапазоні потенціалів 0,416...2,5 V спостерігаємо широку пасивну область внаслідок формування оксидних плівок за реакціями (1) та (2). Також можливе формування оксиду Мо на поверхні за реакцією [12–14]

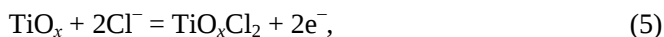


У 20% HCl у всьому діапазоні витримки стандартний електродний потенціал (табл. 2) для технічно чистого та вторинно виготовленого титану переходить у від'ємні значення, що свідчить про розчинення оксидної плівки. Натомість легування Мо сприяє підвищенню стандартного електродного потенціалу титану, що свідчить про вищу корозійну тривкість (рис. 1c).

Катодна поляризація у 20% HCl для усіх досліджуваних титанових зразків (рис. 1d) відбувається за тим же механізмом, що і у 40% H₂SO₄. На анодній кривій титану BT1-0 спостерігаємо дві пасивні області: першу з них – у діапазоні потенціалів $-0,11...0,4 \text{ V}$ з густиною струму пасивації $8,57 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$, другу – за потенціалів $1,09...1,61 \text{ V}$ з густиною струму пасивації $6,91 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ (рис. 1d, крива 1). Схожу поведінку спостерігаємо на вторинно виготовленому титані, проте на відміну від титану BT1-0 густина струму пасивації і корозії $\sim$ у 2 рази вища, а потенціал корозії зсувається у від'ємний бік (рис. 2d, крива 2). Легування Мо призводить до зміщення поляризаційної кривої в область нижчих струмів порівняно з нелегованим титаном (рис. 1d, крива 3). Густина струму пасивації легованого Мо титану – $6,95 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$. У діапазоні потенціалів 0,41...0,92 V для легованого Мо титану спостерігаємо пасивну область внаслідок відновлення оксидної плівки за реакцією



За потенціалів 0,92...1,94 V відбувається розчинення продуктів корозії з утворенням нестабільного оксихлориду титану та хлориду молібдену за реакціями [12–14]



Отримані результати свідчать про те, що захисний ефект легованого Мо титану вищий порівняно з технічно чистим і вторинно виготовленим, оскільки густина струму корозії у 7 разів нижча (табл. 2).

Підсумовуючи, можна припустити, що відмінність у корозійній тривкості досліджуваних сплавів взаємопов'язана з їх структурно-фазовим станом. Наприклад, низьку корозійну тривкість вторинно виготовленого титану можна пояснити крупнозернистою структурою. Тобто, що менше зерно титану, то більша площа меж зерен, які є полегшеними шляхами дифузії кисню на поверхні. Збільшення розмірів зерна гальмує спонтанну пасивацію (утворення природної пасивної плівки TiO₂), що спричиняє формування тонкої і нещільної пасивної плівки (рис. 2) [8, 11]. Натомість легування Мо поліпшує корозійну тривкість титану. Це

пояснюємо тим, що легувальні елементи (Mo) у титані утворюють на поверхні оксиди у вигляді дискретних кластерів, вбудованих у матрицю пасивної плівки титану, яка здебільшого складається з рутилу TiO_2 (рис. 2). Оскільки корозійна тривкість MoO_2 вища, ніж TiO_2 , то присутність дисперсних включень (кластерів) MoO_2 у поверхневій пасивній плівці TiO_2 під час корозії може зменшити потрапляння Cl^- чи SO_4^{2-} і підвищити структурну цілісність цієї плівки, а, відповідно, і стійкість до локалізованої корозії сплаву [8–13].

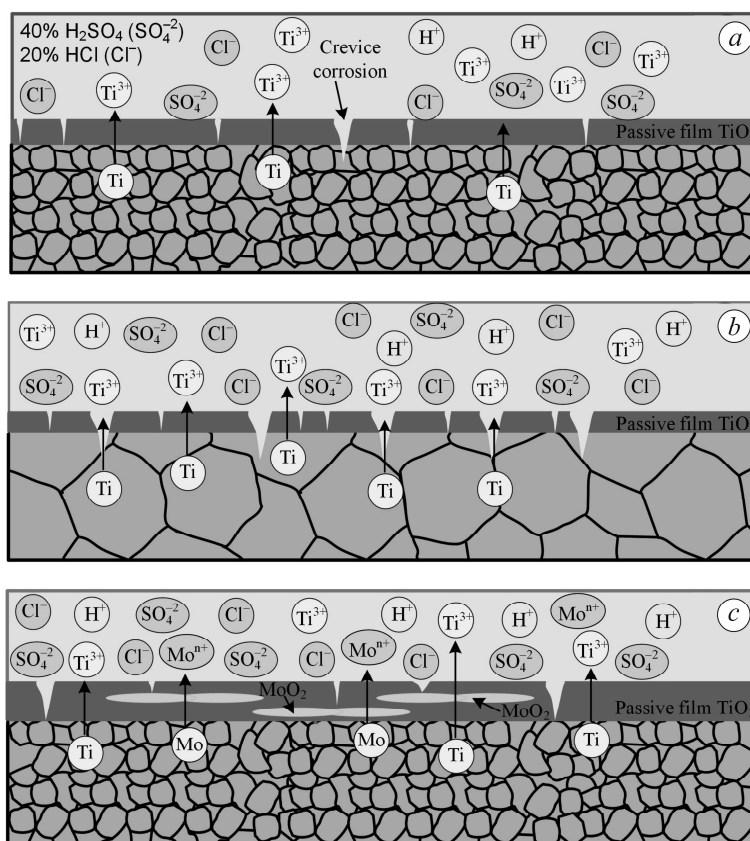


Рис. 2. Схема корозійних процесів для технічно чистого (а), вторинно виготовленого (б) та легованого Мо (с) титану в розчинах неорганічних кислот.

Fig. 2. Scheme of corrosion processes for commercially pure (a), secondary manufactured (b), and alloyed with Mo (c) titanium in inorganic acid solutions.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що легований 10% Мо вторинно виготовлений титан має вище значення стандартного потенціалу у 20% HCl та 40% H_2SO_4 порівняно з іншими досліджуваними матеріалами, що вказує на тенденцію до зниження ймовірності корозійних процесів. Показано, що анодна крива для цього сплаву розташована за нижчих струмів, що свідчить про меншу швидкість розчинення поверхні. Встановлено, що у 40% H_2SO_4 і 20% HCl густина струму корозії легованого Мо титану у ~ 44 і 7 разів та 12 і 7 разів нижча порівняно з вторинно виготовленим і технічно чистим (BT1-0) титаном, відповідно.

1. 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>

2. *Sustainable recovery of titanium alloy: From waste to feedstock for additive manufacturing* / V. Tebaldo, G. Gautier di Confiengo, D. Duraccio, and M.G. Faga // *Sustainability*. – 2024. – **16**. – Article number 330. <https://doi.org/10.3390/su16010330>
3. *Електрошлаковий металл* / Под. ред. Б. Е. Патона, Б. И. Медовара. – К.: Наук. думка, 1981. – 680 с.
4. *Структура і властивості зливків, отриманих з відходів листової обрізи титану ВТ1-0 електрошлаковим переплавом у відкритому кристалізаторі* / Д. І. Білоник, О. Є. Капустян, І. А. Овчинников, І. М. Білоник, Г. М. Лаптева // *Сучасна електрометалургія*. – 2023. – № 1. – С. 25–33. <https://doi.org/10.37434/sem2023.01.04>
5. *Improving corrosion resistance of additively manufactured Ti6Al4V titanium alloy by post heat treatment* / S. Lavrys, M.-O. Danyliak, I. Pohrelyuk, and O. Tkachuk // *Procedia Struct. Integr.* – 2024. – **53**. – P. 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2024.01.030>
6. *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 // *Corros. Sci.* – 2021. – **183**. – Article number 109320. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109320>
7. *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>
8. *Lavrys S. M., Pohrelyuk I. M., and Shliakhetka Kh. S. Corrosion resistance of additively manufactured titanium alloys in hydrochloric acid* // *Materials Science*. – 2023. – **58**, № 5. – P. 585–590. <https://doi.org/10.1007/s11003-023-00702-5>
9. *Wen-Fu Ho. A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti–7.5Mo with c.p. Ti, Ti–15Mo and Ti–6Al–4V alloys* // *J. Alloys Compd.* – 2008. – **464**. – P. 580–583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.054>
10. *Fojt J., Joska L., and Málek J. Corrosion behaviour of porous Ti–39Nb alloy for biomedical applications* // *Corr. Sci.* – 2013. – **71**. – Article number 78. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.007>
11. *Effect of molybdenum content on corrosion resistance and corrosion behavior of Ti–Mo titanium alloy in hydrochloric acid* / H. Zhao, L. Xie, C. Xin, N. Li, B. Zhao, and L. Li // *Mater. Today Commun.* – 2023. – **34**. – Article number 105032. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105032>
12. *Application of alloying for enhancing the corrosion resistance of titanium alloys: A review* / A. Li, Q. Wang, R. Chen, X. Ding, Y. Su, and H. Fu // *Mater. Today Commun.* 2025. – **42**. – Article number 111111. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.111111>
13. *Mechanism of anodic oxidation of molybdenum in nearly-neutral electrolytes studied by electrochemical impedance spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy* / M. Petrova, M. Bojinov, S. Zanna, and P. Marcus // *Electrochim. Acta*. – 2011. – **56**, № 23. – P. 7899–7906. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.12.022>
14. *Influence of concentration of sulfuric and hydrochloric acids on corrosion resistance of porous titanium* / K. Shliakhetka, I. Pohrelyuk, H. Chumalo, R. Proskurnyak, S. Lavrys, and H. Veselivska // *J. Mater. Sci.* – 2023. – **58**. – P. 15047–15060. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08964-9>
15. *Електрошлакова виплавка у відкритому кристалізаторі зливків з листових обрізків титану ВТ1-0* / Д. І. Білоник, О. В. Овчинников, І. М. Білоник, О. Є. Капустян, С. О. Шумікін, Д. В. Распорня // *Сучасна електрометалургія*. – 2022. – № 1. – С. 24–34. <https://doi.org/10.37434/sem2022.01.04>

Одержано 22.11.2024