

УДК 621.78:669.295

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ТИТАНОВИХ СПЛАВІВ З ОКСИНІТРИДНИМИ ПОКРИВАМИ В КОНЦЕНТРОВАНИХ НЕОРГАНІЧНИХ КИСЛОТАХ

І. М. ПОГРЕЛЮК, В. М. ФЕДІРКО, О. В. ТКАЧУК, Р. В. ПРОСКУРНЯК

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

Досліджено корозійну поведінку титанових сплавів ВТ1-0, ВТ6с і ВТ14 після термодифузійного оксинітрування в 20- і 30%-их водних розчинах хлоридної кислоти, а також в 40-, 80- і 85%-их сульфатної. Встановлено, що оксинітридні покриття ефективніше захищають титанові сплави, ніж оксидні та нітридні, що пов'язано з особливостями структури та хімічного зв'язку між атомами в кристалічній ґратці оксинітриду титану. Виявлено, що сформований оксинітридний шар забезпечує високу корозійну тривкість титанових сплавів у хлоридній кислоті, а шарувата структура, яка містить оксидний та оксинітридний складники, – у сульфатній.

Ключові слова: *титанові сплави, оксинітридні покриття, корозійна тривкість, хлоридна та сульфатна кислоти.*

Титан і його сплави нестійкі в агресивних середовищах [1–3]. Тонка природна оксидна плівка, яка неминуче присутня на поверхні, в неорганічних кислотах дисоціює з утворенням слабкорозчинних солей. У результаті корозії титан переходить у розчин у вигляді іонів Ti^{3+} , і цей процес тим швидший, що агресивніше корозивне середовище.

Щоб поліпшити роботоздатність деталей з титанових сплавів під впливом агресивного середовища, їх обробляють, у тому числі азотують та оксидують [4–7], внаслідок чого утворюються покриття на основі нітридів і оксидів титану (бінарних сполук). Проте в деяких середовищах, зокрема в концентрованих розчинах неорганічних кислот, бінарні сполуки недостатньо ефективні.

Для підвищення функціональності титанових сплавів у таких умовах формують захисні покриття на основі потрійних сполук, зокрема оксинітридів титану, фізико-хімічні властивості яких, у тому числі і корозійна тривкість, вищі, ніж бінарних [8–12]. Встановлено [8], що вони практично не розчиняються в концентрованій та розведеній азотній кислоті, а у царській горілці, а також суміші азотної та сульфатної кислот – слабо. Крім того, розчинність у неорганічних кислотах залежить від складу оксинітриду. Зокрема, в плавиковій кислоті вона зменшується зі збільшенням вмісту азоту в ньому. Опір корозії оксинітриду титану в азотній та сульфатній кислотах максимальний в області складів, що відповідають мінімуму розподілу густини електронів, що забезпечує підвищену енергію зв'язку атомів у кубічній ґратці.

Мета праці – оцінити корозійну тривкість титанових сплавів з оксинітридними покриттями в концентрованих розчинах неорганічних кислот.

Методика. Досліджували зразки титанових сплавів ВТ1-0 (технічно чистий титан), ВТ6с (Ti–5,1Al–4,1V) і ВТ14 (Ti–4,9Al–1,4V–3,2Mo) розміром $10 \times 15 \times 1$ mm, вирізаних з листового матеріалу. Перед обробкою їх шліфували та полірували до $R_a = 0,4$ μ m. Оксинітрували, модифікуючи нестехіометричний нітрид титану кис-

нем на стадії охолодження від температури азотування до 500°C у розрідженому кисневмісному середовищі [13].

Корозійну поведінку титанових сплавів з оксинітридними покриттями вивчали ваговим і потенціодинамічними методами. Ваговим досліджували в 20- і 30%-их водних розчинах хлоридної кислоти та в 80- і 85%-их сульфатної за кімнатної температури. Швидкість корозії визначали за втратами маси зразків, зважуючи їх на вазі Voyager фірми "ОНАУС" з точністю $\pm 0,0001$ g до і після витримки в корозивному середовищі.

Електрохімічні дослідження сплавів з оксинітридними покриттями виконували в 20%-му водному розчині хлоридної кислоти і 80%-му сульфатної за кімнатної температури за допомогою потенціостата ІРС-рго. Використовували допоміжний платиновий електрод і насичений Ag/AgCl порівняльний. Потенціодинамічні криві знімали зі швидкістю розгортки 2 і 10 mV/s у діапазоні потенціалів $-1,0 \dots 2,5$ V vs. Ag/AgCl. Мікроструктуру та хімічний склад поверхневих шарів вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати та їх обговорення. Для перевірки ефективності оксинітрування порівнювали корозійну тривкість титанового сплаву VT1-0 з оксинітридними, а також оксидними і нітридними покриттями (табл. 1).

Таблиця 1. Режими хіміко-термічної обробки сплаву VT1-0

Обробка	Режим
Оксидування	Нагрів до 850°C, витримка 6 h, вакуум 0,1 Pa
Азотування	Нагрів до 950°C у вакуумі, напуск азоту (10^5 Pa), витримка 10 h, охолодження в азоті
Оксинітрування	Нагрів до 950°C у вакуумі, напуск азоту (1 Pa), витримка 10 h, припинення напуску азоту, напуск розрідженого кисневмісного середовища ($p_{O_2} = 0,1$ Pa), охолодження у ньому до 500°C, вакуумування і охолодження

Витримуючи сплав VT1-0 з термодифузійними покриттями в 20%-ій хлоридній кислоті, виявили такі закономірності. Найшвидше впливу агресивного середовища зазнав необроблений сплав. Швидкість його корозії на 160 добу становила 0,4703 g/(m²·h). Водночас швидкість корозії сплаву з оксидною плівкою на основі TiO₂ 0,1793 g/(m²·h). Очевидно, що оксидна плівка, сформована на поверхні сплаву за термодифузійного насичення в кисневмісному середовищі, розчиняється так само, як і природна, і тільки через більшу товщину його корозійна тривкість зростає. Нітридна плівка поліпшує захисні властивості сплаву (швидкість корозії знижується до 0,0704 g/(m²·h)). Слід зазначити, що сплав з оксидною плівкою повністю розчинився на 240 добу, а з нітридною – на 520 добу. Швидкість корозії сплаву з оксинітридною плівкою на порядок нижча, ніж з нітридною та оксидною, і становить 0,0042 g/(m²·h), що вказує на суттєво вищу корозійну тривкість. У той же час упродовж 520 діб експозиції сплав з оксинітридною плівкою практично не виявив ознак корозійного руйнування.

Титановий сплав VT1-0 з термодифузійними покриттями в 80%-ій сульфатній кислоті продемонстрував аналогічну поведінку. Швидкість його корозії без обробки, з оксидною та нітридною плівками на 15 добу становила 4,518; 3,429; 2,028 g/(m²·h) відповідно. На 20 добу розчинився необроблений сплав, на 25 – з оксидною, а на 38 – з нітридною плівками. Сплав з оксинітридною плівкою до 60 діб експозиції практично не зазнав впливу корозивного середовища. Вищу коро-

зійну тривкість оксинітридного покриття проти нітридного підтверджують і результати вагової корозії сплаву VT14. Швидкість його корозії у 13 разів нижча, ніж з нітридним покритвом (0,0035 проти 0,0443 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$). Більше того, в останньому випадку після експозиції в середовищі на поверхні зафіксовані сліди виразкової корозії, в той час як поверхня оксинітрованого сплаву кородує рівномірно (рис. 1).

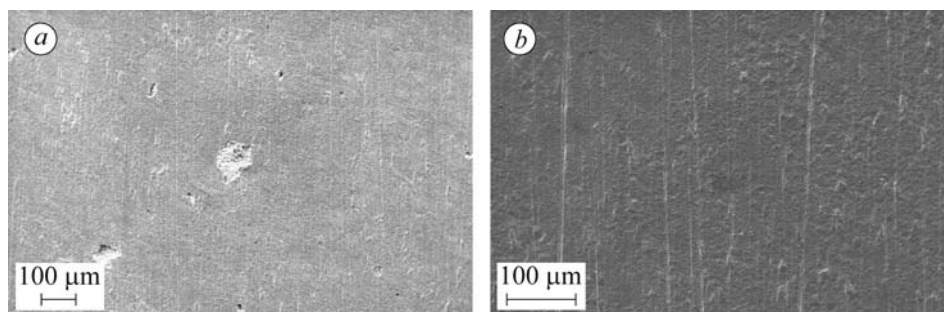


Рис. 1. Поверхня титанового сплаву VT14 з нітридним (a) і оксинітридним (b) покриттями після витримки у 80% H_2SO_4 .

Fig. 1. Surface of BT14 titanium alloy with nitride (a) and oxynitride (b) coatings after exposure in 80% H_2SO_4 .

Тестування сплаву VT14 з нітридною та оксинітридною плівками в концентрованих хлоридній (30%) і сульфатній (85%) кислотах також засвідчило переваги оксинітрування (табл. 2). Опір корозії сплаву з оксинітридним покритвом у хлоридній кислоті вищий приблизно вдвічі, а в сульфатній – на два порядки, а швидкість корозії в обох кислотах практично однакова. Отже, оксинітридні покриття ефективніше захищають титанові сплави в концентрованих розчинах неорганічних кислот, ніж оксидні та нітридні.

Таблиця 2. Швидкість корозії титанового сплаву VT14 з нітридним і оксинітридним покриттями в 30% HCl і 85% H_2SO_4

Обробка	Режим	Швидкість корозії*, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	
		30% HCl	85% H_2SO_4
Азотування	950°C, 2 h, $p_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa}$, охолодження в азоті	0,0035	0,6857
Оксинітрування	950°C, 2 h, $p_{\text{N}_2} = 10^5 \text{ Pa}$, охолодження до 500°C у розрідженому кисневмісному середовищі ($p_{\text{O}_2} = 0,001 \text{ Pa}$)	0,0016	0,0014

* за експозиції 100 діб.

Під час модифікування нестехіометричного нітриду титану киснем атоми азоту замінюються атомами кисню з формуванням на поверхні шару оксинітриду титану $\text{TiN}_x\text{O}_{1-x}$, в якому вміст азоту зі збільшенням параметрів модифікування зменшується (рис 2). За окиснення товщина оксинітридного шару збільшується, а з утворенням і ростом оксидного шару зменшується [13]. Тобто, залежно від етапу модифікування виникає різний структурно-фазовий стан шарів на титанових сплавах. Це або гомогенний оксинітридний (I) (рис. 2), або шарувата структура, яка містить поверхневий оксид і розміщений під ним оксинітрид (II).

Структурно-фазовий стан поверхневих шарів титанових сплавів після оксинітрування залежить від парціального тиску кисню під час модифікування нестехіометричного нітриду титану [14]. Виявлено, що оксинітридний шар, сформований за модифікування нітриду титану киснем з парціальним тиском 1 Па – шарувата структура, яка містить оксид титану і розміщений під ним оксинітрид титану. А за модифікування нітриду титану киснем з парціальним тиском 0,01 Па в цьому шарі оксидний складник відсутній.

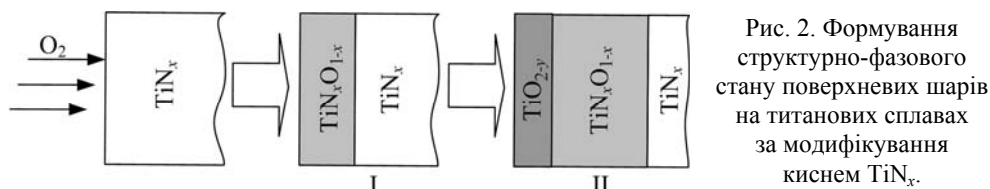


Рис. 2. Формування структурно-фазового стану поверхневих шарів на титанових сплавах за модифікування киснем TiN_x .

Fig. 2. Formation of the phase-structural state of surface layers on titanium alloys during oxygen modification of TiN_x .

Таким чином, після оксинітрування на поверхні титану виникають структурно-фазові стани I або II (рис. 2). Під час формування стану I вміст кисню в оксинітриді титану менший, ніж стану II, а його склад більше наближений до еквіатомного.

Тестування в хлоридній кислоті сплаву BT1-0, оксинітрованого на різний структурно-фазовий стан поверхневих зміцнених шарів (табл. 3), виявило, що захисні характеристики оксинітридного покриття без оксидного складника (I), сформованого в результаті оксинітрування, вищі, ніж шаруватого (II). Густина струму корозії покриття I вдвічі нижча, ніж покриття II (табл. 4).

Таблиця 3. Режими оксинітрування титанового сплаву BT1-0

Оксинітрування	Режим
I	Нагрів до 950°C у вакуумі, напуск азоту (10^5 Па), витримка 5 h, припинення напуску азоту, напуск розрідженого кисневмісного середовища (0,01 Па), охолодження у ньому до 500°C, вакуумування і охолодження
II	Те саме, тільки напуск розрідженого кисневмісного середовища (1 Па)

Таблиця 4. Параметри корозії титанового сплаву BT1-0 з покриттями I і II у 20% HCl і 80% H₂SO₄

Покриття	20% HCl		80% H ₂ SO ₄	
	E_{corr} , V	i_{corr} , A/m ²	E_{corr} , V	i_{corr} , A/m ²
I	-0,43	0,02	-0,44	0,20
II	-0,25	0,04	-0,45	0,03

На анодній гілці потенціодинамічної кривої сплаву з покриттям I (рис. 3а, крива I) після ділянки активного розчинення за потенціалу початку пасивації -0,02 V, очевидно, утворюється оксихлорид титану [15]



що спричиняє формування короткої пасивної області в діапазоні потенціалів 0,15... 0,30 V. Густина струму пасивації $0,09 \text{ A/m}^2$. Через нестабільність оксихлориду титану плівка продовжує розчинятися з утворенням на поверхні оксидів титану.

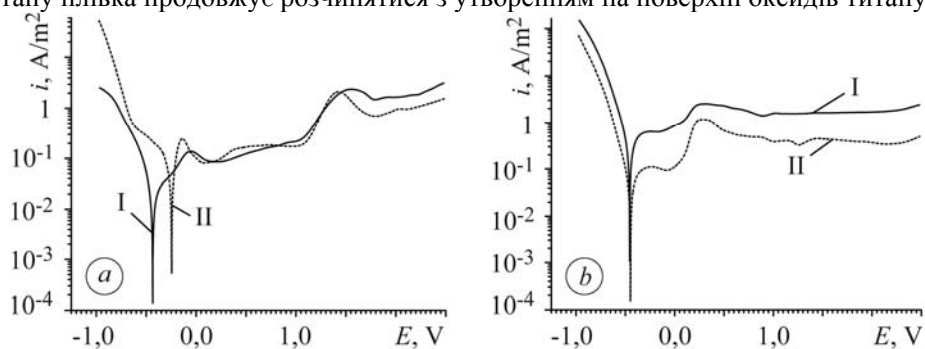


Рис. 3. Потенціодинамічні криві титанового сплаву BT1-0 з покриттями I та II у 20% HCl (a) і 80% H₂SO₄ (b).

Fig. 3. Potentiodynamic curves of BT1-0 titanium alloy with coatings I and II in 20% HCl (a) and 80% H₂SO₄ (b).

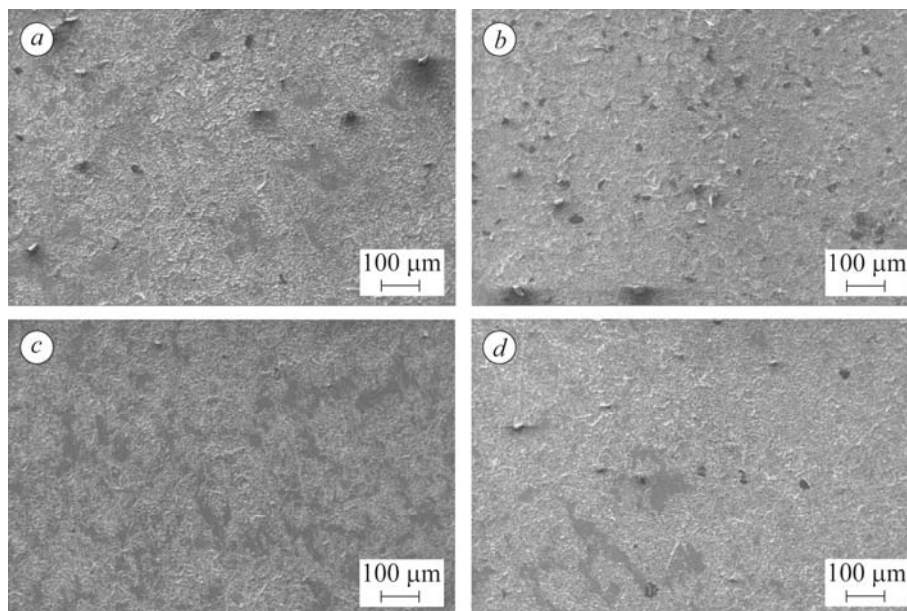


Рис. 4. Поверхня титанового сплаву BT1-0 з покриттями I (a, c) та II (b, d) після поляризації у 20% HCl (a, b) і 80% H₂SO₄ (c, d).

Fig. 4. Surface of BT1-0 titanium alloy with coatings I (a, c) and II (b, d) after polarization in 20% HCl (a, b) and 80% H₂SO₄ (c, d).

На анодній гілці потенціодинамічної кривої сплаву з покритвом II (рис. 3a, крива II) зафіксовано пасивацію та перепасивацію поверхні з формуванням оксидів титану вищої валентності. Згідно з результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, оксиди титану, присутні на поверхні після поляризації покритву, містять більше кисню, ніж оксиди на поверхні покритву I (64,11 проти 54,96 at.%). За даними сканівної електронної мікроскопії, після поляризації на поверхні сплаву з обома покриттями протікає локальна корозія (рис. 4a, b). Рівень руйнування поверхні однаковий.

У сульфатній кислоті ефективніший захист від корозії сплаву ВТ1-0 забезпечує шаруватий покрив ІІ, про що свідчить нижча приблизно у 7 разів густина струму корозії за сумірних потенціалів корозії (табл. 4).

На анодній гілці потенціодинамічної кривої сплаву з покривом І (рис. 3b, крива І) за потенціалів $-0,35 \dots -0,1$ V з'являється перша пасивна область, зумовлена екранівною дією поверхневої плівки. Густина струму пасивації $0,6$ A/m². За потенціалів $0,8 \dots 2,3$ V спостерігається друга пасивна область (густина струму пасивації $1,8$ A/m²). Очевидно, це спричинено формуванням на поверхні оксидів титану, які сповільнюють анодне розчинення.

На анодній гілці потенціодинамічної кривої сплаву з покривом ІІ (рис. 3b, крива ІІ) анодні процеси аналогічні. Густина струму пасивації нижча, ніж для покриву І, що вказує на вищу корозійну тривкість. Це додатково підтверджують результати сканівної електронної мікроскопії: титан з покривом І розчиняється інтенсивніше, ніж з покривом ІІ (рис. 4c, d).

Побудовано (рис. 5) потенціодинамічні криві сплаву ВТ6с з покриттями І і ІІ, сформованими за парціального тиску кисню $0,001$ і $0,1$ Pa, у 20% HCl. Результати корозійних досліджень відповідають поданим. Зокрема, корозійна тривкість покриву І вища, ніж покриву ІІ, що підтверджує як позитивніший потенціал корозії ($-0,79$ проти $-0,83$ V), так і нижчі густини струмів корозії ($0,03$ проти $0,06$ A/m²) і анодного розчинення.

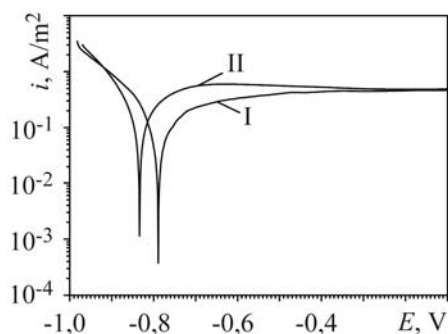


Рис. 5. Потенціодинамічні криві титанового сплаву ВТ6с з покриттями І і ІІ у 20% HCl.

Fig. 5. Potentiodynamic curves of ВТ6с titanium alloy with coatings I and II in 20% HCl.

Таким чином, у хлоридній кислоті вищу корозійну тривкість титанових сплавів забезпечує сформований оксинітридний шар без оксидного складника, а в сульфатній – шарувата структура, що містить оксидний і оксинітридний складники. Це, очевидно, зумовлено впливом природи хімічного зв'язку між атомами у кристалічній ґратці оксинітриду титану на корозійні характеристики [8]. За переходу як від оксиду до нітриду титану, так і зі зниженням вмісту кисню в оксинітриді титану частка іонного зв'язку між атомами цих сполук зменшується. Оскільки в кисневмісних кислотах стійкіші сполуки з більшою часткою іонності зв'язку, то ефективніший захист від корозії титановим сплавам забезпечує шарувата структура, яка містить оксидний та оксинітридний складник, а в безкисневих – оксинітридний покрив без оксидного компонента.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що оксинітридні покриття ефективніше захищають титанові сплави в концентрованих неорганічних кислотах, ніж оксидні та нітридні. Підтверджено вплив природи хімічного зв'язку в оксинітридах титану на їх корозійну поведінку в різних концентрованих неорганічних кислотах. Виявлено, що у водних розчинах хлоридної кислоти вищу корозійну тривкість забезпечує сформована поверхнева оксинітридна плівка (сполука з меншою часткою іонного зв'язку між атомами), а в розчинах сульфатної – шарувата структура, що містить, окрім оксинітридного, оксидний складник.

РЕЗЮМЕ. Исследовано коррозийное поведение титановых сплавов BT1-0, BT6c и BT14 после термодиффузионного оксинитрирования в 20- и 30%-ых водных растворах хлоридной кислоты, 40-, 80- и 85%-ых сульфатной. Установлено, что оксинитридные покрытия более эффективны, чем оксидные и нитридные, что связано с особенностями структуры и химической связи между атомами в кристаллической решетке оксинитрида титана. Выявлено, что сформированный оксинитридный слой обеспечивает высокую коррозионную стойкость титановых сплавов в хлоридной кислоте, а слоистая структура, содержащая оксидную и оксинитридную составляющие, – в сульфатной.

SUMMARY. The corrosion behaviour of BT1-0, BT6c and BT14 titanium alloys after thermodiffusion oxynitriding in 20 and 30% aqueous solutions of hydrochloric acid, 40; 80 and 85% sulphuric acid was investigated. It was established that oxynitride coatings are more effective than oxide and nitride alloys. This is related with the peculiarities of the structure and chemical bonds between atoms in the titanium oxynitride crystalline lattice. It is shown that the oxynitride layer formed during oxynitriding provides the high corrosion resistance of titanium alloys in hydrochloric acid, while the laminated structure, containing oxide and oxynitride components, – in sulphuric acid.

1. Zwicker U. Titan und titanlegierungen. – Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 1974. – 512 p.
2. Lutjering G. and Williams J. C. Titanium. – Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag, 2007. – 442 p.
3. Excimer laser surface alloying of titanium with nickel and palladium for increased corrosion resistance / C. Blanco-Pinzon, Z. Liu, K. Voisey et al // Corros. Sci. – 2005. – **47**. – P. 251–1269.
4. Corrosion behaviour of glow discharge nitrided titanium alloys / S. Rossi, L. Fedrizzi, T. Bacci, G. Pradelli // Ibid. – 2003. – **45**. – P. 511–529.
5. Nanocrystalline TiN coatings with improved toughness deposited by pulsing the nitrogen flow rate / S. Kataria, S.K. Srivastava, P. Kumar et al. // Surf. Coat. Tech. – 2012. – **206**. – P. 4279–4286.
6. XPS characterization of anodic titanium oxide films grown in phosphate buffer solutions / C. E. B. Marino, P. A. P. Nascente, S. R. Biaggio et al. // Thin Solid Films. – 2004. – **468**. – P. 109–112.
7. Surface characterization of oxides grown on the Ti–13Nb–13Zr alloy and their corrosion protection / L. T. Duarte, S. R. Biaggio, R. C. Rocha-Filho, and N. Bocchi // Corros. Sci. – 2013. – **72**. – P. 35–40.
8. Физико-химические свойства оксинитридов и карбонитридов титана / Г. Д. Богомолов, Г. П. Швейкин, С. И. Алямовский и др. // Неорг. материалы. – 1971. – **7**. – С. 67–72.
9. Correlation between blood compatibility and physical surface properties of titanium-based coatings / I. Tsyganov, M. F. Maitz, E. Wieser et al. // Surf. Coat. Tech. – 2005. – **200**. – P. 1041–1044.
10. Preparation and characterization of titanium oxynitride thin films / M. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu et al. // Appl. Surf. Sci. - 2007. – **253**. – P. 8210–8214.
11. Effect of ambient gas on structural and optical properties of titanium oxynitride films / S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla et al. // Ibid. – 2010. – **256**. – P. 4129–4135.
12. Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings / A. Rizzo, M. A. Signore, L. Mirengi, and T. Di Luccio // Thin Solid Films. – 2009. – **517**. – P. 5956–5964.
13. Ткачук О. В. Розроблення способів оксинітрування для підвищення зносо- та корозійної тривкості титанових сплавів: Автореф. дис ... канд. техн. наук. – Львів, 2010. – 20 с.
14. Formation of oxynitrides on titanium alloys by gas diffusion treatment / I. Pohreljuk, O. Yaskiv, V. Fedirko, D. B. Lee, and O. Tkachuk // Thin Solid Films. – 2011. – **519**. – P. 6508–6514.
15. Burstein G. T., Liu C., and Souto R. M. The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution // Biomater. – 2005. – **26**. – P. 245–256.

Одержано 26.06.2013