

УДК [669.295+621.762.8]:620.193.41:621.785

ВПЛИВ ОКСИДУВАННЯ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ СПЕЧЕНОГО ТИТАНУ

А. А. СКРЕБЦОВ¹, І. М. ПОГРЕЛЮК², О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО², А. Т. ПІЧУГІН²

¹ Національний технічний університет, Запоріжжя;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено опір корозії зразків спеченого титану, отриманих методами порошкової металургії за кімнатної температури у 40% H₂SO₄ і 20% HCl. Виявлено, що модифікуванням поверхневого їх шару елементами впровадження, зокрема киснем, можна підвищити корозійну тривкість. Максимальний захист забезпечує оксидна плівка, сформована термодифузійним оксидуванням під час насичення з контрольованого кисневмісного газового середовища і окисненням у повітрі: корозійна тривкість підвищується на три порядки порівняно з незахищеною поверхнею.

Ключові слова: спечений титан, термодифузійне насичення, оксидування, корозійна тривкість, сульфатна та хлоридна кислоти.

Завдяки унікальним властивостям сплави титану є бажаними для хімічної промисловості [1, 2]. З них виготовляють деталі різного призначення: корпуси, кришки клапанів, диски засувки, робочі колеса відцентрових насосів тощо, які працюють за одночасного впливу агресивного середовища, високої температури і контактних навантажень. Для їх виробництва здебільш використовують технології лиття зі зварюванням [3]. Матеріали заготовок, в основному – низьколеговані α- і псевдо α-титанові сплави. Пресуванням порошків з подальшим спіканням вдається істотно знизити їх вартість, порівняно з литими, і зменшити кількість технологічних переходів на механічну обробку. Незважаючи на те, що технології порошкової металургії активно розвиваються [4–8], на сьогодні номенклатура деталей хімічного призначення, що виготовляють з їх допомогою, невелика. Основною перешкодою до ширшого впровадження є велика пористість проти литих матеріалів. Через присутність у порошкових заготовках розвинутої структури відкритих поверхневих пор, а також міжчастинкових меж знижується корозійна тривкість заготовок, підвищити яку можна методами інженерії поверхні, приміром, термодифузійним насиченням елементами втілення, зокрема киснем (оксидування). Досвід розробки таких покривів для компактних титанових сплавів не можна повністю перенести на деталі, одержувані за порошковою технологією, бо тут слід враховувати особливості таких матеріалів.

Мета дослідження – оцінити ефективність термодифузійного оксидування для підвищення корозійної тривкості зразків спеченого титану ВТ1-0 в особливо агресивних середовищах неорганічних кислот.

Матеріал і методика. Як вихідну сировину використовували 100% суміш порошку титану ПТ5-1 (ТУ У 14-10-026-98) з частинками розміром 0,50±0,16 мкм. Суміш пресували за кімнатної температури під тиском 700 МПа і отримували заготовки розмірами 10×10×55 мм, які спікали в лабораторній печі марки СНВЭ - 1.31/16И₃ за режимом: вакуум 13,3 Па, температура 1250 ± 20°C, витримка 3 h, охолодження з пічню. Зразки одержували електроерозійним різанням, а їх поверхню шліфували і полірували.

Контактна особа: І. М. ПОГРЕЛЮК, e-mail: pohrelyuk@ipm.lviv.ua

Оксидували, щоб утворити захисний покрив з оксидної плівки та газонасиченого шару, у два етапи: перший – окиснення впродовж 3 h у розрідженому аргонно-кисневому газовому потоці за тиску $P_{\text{Ar}+\text{O}_2} = 0,12 \text{ Pa}$ при 800°C , нагрівання до 800°C та охолодження у вакуумі $P = 26,6 \text{ mPa}$ для формування поверхневого шару, насиченого киснем, товщиною $\sim 20\text{...}30 \text{ }\mu\text{m}$; другий – оксидування 1 h у повітрі за температури 700°C для утворення щільної оксидної плівки товщиною $\leq 5 \text{ }\mu\text{m}$.

Для дослідження мікроструктури поверхневих шарів і матриці сплаву, аналізу топографії кородованої поверхні використовували металографічний мікроскоп “Eriquant”, оснащений камерою та комп’ютерною приставкою з фіксацією зображення у цифровому вигляді, мікроскоп відбитого світла “NEOPHOT-32” за збільшень від 100 до 1000 разів, а також растровий електронний з камерою низького вакууму РЕМ-106И.

Фазовий склад поверхневих шарів після оксидування визначали за допомогою рентгенівського фазового аналізу на дифрактографі ДРОН-3.0 у монохроматичному CuK_α -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґга-Брентано. Для аналізу результатів використовували пакети програмного забезпечення Sietronix, Powder Cell 2.4 і FullProf, за якими виконували Фур’є-обробіток дифрактограм, визначали положення дифракційних максимумів відбиття та ідентифікували їх згідно з даними картотеки JCPDS-ASTM.

Поверхнєве зміцнення та мікротвердість приповерхневих шарів вимірювали мікротвердоміром ПМТ-3М за навантаження на індентор $0,49 \text{ N}$ за стандартною методикою. Глибину оксидованого шару оцінювали методом мікротвердості. Шорсткість поверхні вимірювали профілометром 170621. Використовували і ваговий, і електрохімічний методи. Корозивними середовищами слугували 40% і 20%-ні водні розчини сульфатної і хлоридної кислот, які готували з хімічно чистих кислот і дистильованої води.

Швидкість корозії визначали за втратами маси, зважуючи зразки вагою Voyager фірми “ОНАУС” до і після витримки в корозивному середовищі. Зміну маси фіксували з точністю $\pm 0,0001 \text{ g}$. Електрохімічні дослідження сплаву без обробки та після оксидування здійснювали за кімнатної температури, використовуючи потенціостат ПИ-50.1.1. Потенціал вимірювали відносно хлорсрібляного електрода. Поляризаційні криві знімали у діапазоні потенціалів $-1,0\text{...}+2,5 \text{ V}$ зі швидкістю розгортки 2 mV/s . Використовували триелектродну скляну комірку з допоміжним платиновим електродом і насиченим Ag/AgCl порівняльним. Поверхню робочого електрода зі спеченого сплаву ВТ1-0 покривали епоксидною смолою, залишаючи непокритою робочу поверхню (1 cm^2). Потенціал і струм корозії визначали за поляризаційними кривими методом екстраполяції Тафеля.

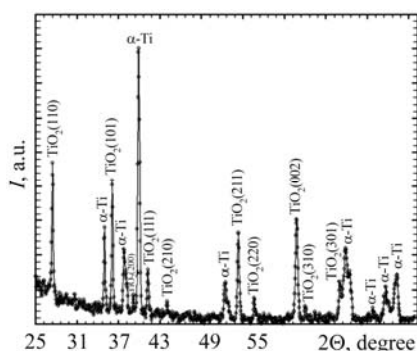


Рис. 1. Дифрактограми, зняті з поверхні зразка спеченого титану ВТ1-0 після оксидування.

Fig. 1. Diffraction patterns taken from the surface specimens of sintered VT1-0 titanium after oxidation.

Результати та їх обговорення. Металографічні дослідження виявили, що структура зразків спеченого титану – характерна для α -титанових сплавів α -фаза, проте з великою кількістю дефектів у вигляді пор, розмір яких коливається в діапазоні $30\text{...}60 \text{ }\mu\text{m}$. Вона типова для спеченого порошкового сплаву марки ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91). Твердість поверхні у вихідному стані $222 \pm 15 \text{ kg/mm}^2$.

Внаслідок оксидування на поверхні

спечених зразків формується оксидна плівка, дефектність якої зумовлена особливостями оброблюваного порошкового матеріалу, зокрема, відкритими поверхневими порами. Поверхнева мікротвердість зразків після оксидування зростає втричі й становить $661 \pm 106 \text{ kg/mm}^2$. У дифракційному спектрі (рис. 1) поряд зі зміщеними у бік ближніх кутів відбиття рефlekсами матричної фази (α -титан) ідентифікували лінії оксиду TiO_2 у модифікації рутилу з такими параметрами ґратки: $a = 0,4595 \text{ nm}$, $c = 0,2959 \text{ nm}$. Згідно з результатами мікрорентгеноспектрального аналізу по перерізу окиснених зразків (рис. 2) товщина оксидного шару близько $5 \mu\text{m}$ по всьому їх периметру.

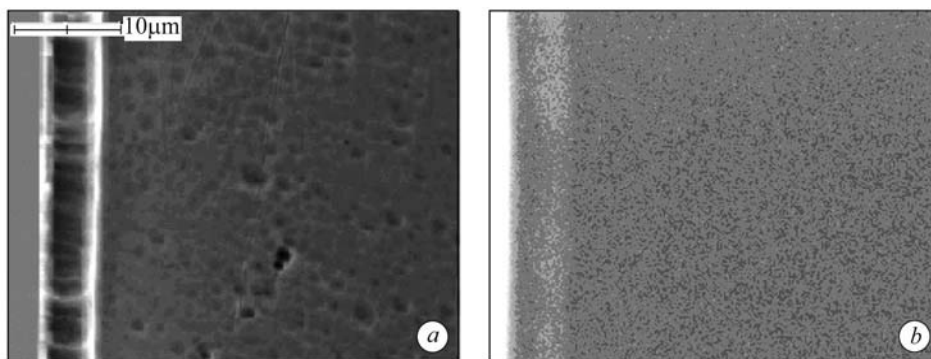


Рис. 2. Мікроструктура приповерхневих шарів окисдованих зразків спеченого порошкового сплаву BT1-0: *a* – сканувальна електронна мікроскопія (SEM); *b* – електронно-зондовий мікроаналіз (EPMA) у титановому випромінюванні.

Fig. 2. Microstructure of near-surface layers of oxidized specimens of sintered BT1-0 powder alloy: *a* – SEM; *b* – EPMA in titanium radiation.

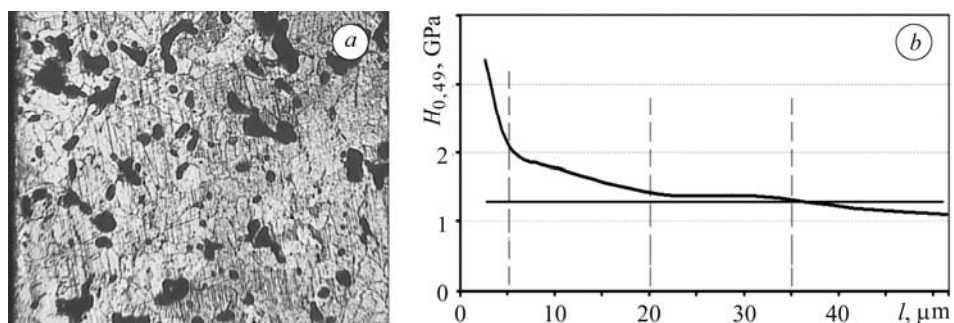


Рис. 3. Мікроструктура приповерхневого шару зразків окисдованого спеченого порошкового сплаву BT1-0 (*a*; $\times 200$) та розподіл мікротвердості по перерізу (*b*): лінія – мікротвердість $H_{0,49}$, яка на $0,2 \text{ GPa}$ перевищує твердість матриці.

Fig. 3. Microstructure of the near-surface layer of oxidized samples of sintered BT1-0 powder alloy (*a*; $\times 200$) and distribution of microhardness over the cross-section (*b*): line – microhardness $H_{0,49}$, which exceeds the matrix hardness by 0.2 GPa .

Зміщення рефlekсів α -титану свідчить про формування під оксидною плівкою дифузійного підшару твердого розчину кисню в α -титані внаслідок розчинення і дифузії кисню в титанову матрицю. Причому структурно шар з градієнтним твердорозчинним зміцненням не виявляється (рис. 3*a*), а за результатами вимірювання мікротвердості по перетину зразків його глибина сягає до $35 \mu\text{m}$ (рис. 3*b*). До того ж на кривих розподілу мікротвердості по глибині зміцненого шару можна виділити три зони. Перша (до $5 \mu\text{m}$) – з високим рівнем зміцнення та різким градієнтом твердості по її перетину, друга (від 5 до $20 \mu\text{m}$) – з помірним градієн-

том твердості по перетину і третя (від 20 до 35 μm) – з твердістю, що слабо змінюється з глибиною і не набагато перевищує твердість матриці.

Електрохімічні дослідження. Кінетику корозії необробленого та оксидованого зразків спеченого титану оцінювали за часовою зміною електродного потенціалу E . У початковий період витримки зразків без обробки у 40%-му розчині сульфатної кислоти він поступово знижується (на 0,02 V) упродовж 1100 s (рис. 4a, крива 1), а далі стабілізується на рівні 0,059 V. Його часова зміна для оксидованих зразків у цьому середовищі дещо відмінна, ніж для необроблених (рис. 4a, крива 2). Упродовж перших 145 s він стрімко зростає (на 0,04 V), з подальшою витримкою – відчутно, а згодом повільно рівномірно зменшується і за півгодини експозиції знижується на 0,05 V. Після 43 min стабілізується на рівні 0,085 V, що передбачає вищу їх корозійну тривкість у цьому середовищі, ніж необроблених.

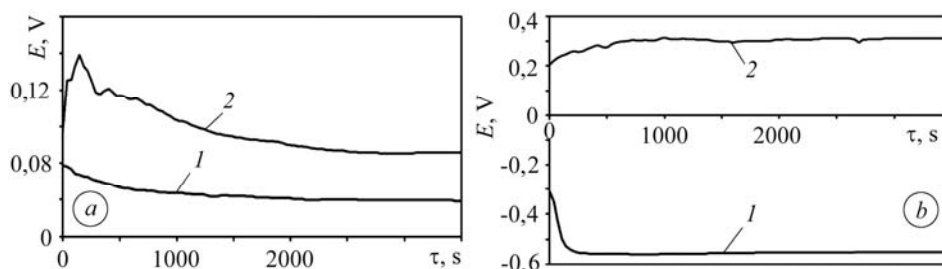


Рис. 4. Часова залежність електродного потенціалу необробленого (1) та оксидованого (2) спеченого титану у 40% H_2SO_4 (a) та 20% HCl (b).

Fig. 4. Time dependence of the electrode potential of untreated (1) and oxidized (2) sintered titanium in 40% H_2SO_4 (a) and 20% HCl (b).

Потенціодинамічні дослідження підтвердили, що оксидування поліпшує антикорозійні властивості поверхні сплаву у 40%-му водному розчині сульфатної кислоти (див. таблицю): потенціал корозії зміщується на 0,12 V у бік позитивних значень, а її струм зменшується на два порядки. Нижча і густина струму пасивного розчинення на оксидованому спеченому сплаві: 2,2 проти 10,8 A/m^2 на необробленому сплаві. У 20%-му водному розчині хлоридної кислоти впродовж перших 4 min він стрімко знижується (на 0,2 V) і стабілізується на рівні -0,56 V (рис. 4b, крива 1). Після повільного монотонного зростання упродовж 12 min стабілізується на рівні 0,309 V, що передбачає високі захисні характеристики оксидованої поверхні (рис. 4b, крива 2).

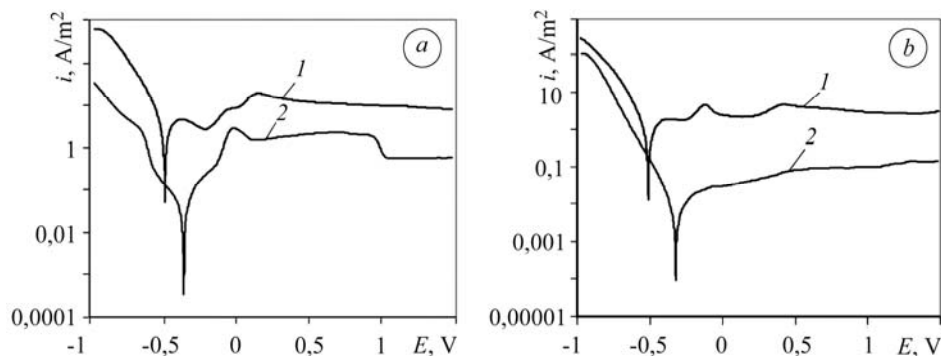


Рис. 5. Потенціодинамічні криві необробленого (1) та оксидованого (2) спеченого титану у 40% H_2SO_4 (a) та 20% HCl (b).

Fig. 5. Potentiodynamic curves of untreated (1) and oxidized (2) sintered titanium in 40% H_2SO_4 (a) and 20% HCl (b).

Необроблені зразки спеченого титану анодно поляризуються за активно-пасивним механізмом розчинення. Ділянка активного розчинення змінюється короткою пасиваційною в діапазоні потенціалів від $-0,409$ до $-0,230$ V (густина струму пасивації $1,8$ A/m²) (рис. 5b, крива 1). Поверхня сплаву перепасивується за потенціалів $-0,230 \dots 0,012$ V, ймовірно, внаслідок формування оксихлориду титану TiO_xCl_2 , який, доокиснюючись до діоксиду титану, сприяє формуванню пасивної області за потенціалів вище $0,426$ V. Густина струму пасивації $\sim 3,5$ A/m².

На анодній гілці потенціодинамічної кривої сплаву із оксидним покривом після ділянки активного розчинення (від $-0,200$ V) ріст струму зі збільшенням потенціалу суттєво гальмується (рис. 5b, крива 2). У діапазоні потенціалів від $-0,2$ до $1,5$ V струм анодного розчинення зростає рівномірно від $0,02$ до $0,14$ A/m².

Оксидна плівка, сформована на поверхні зразків спеченого титану, забезпечує вищу корозійну тривкість порівняно із вихідним станом. Зокрема, струм корозії зменшується у 150 разів: від $0,6$ до $0,004$ A/m², а її потенціал зміщується на $0,18$ V у бік додатної області: від $-0,50$ до $-0,32$ V (див. таблицю). При цьому струми анодного розчинення зменшуються у 3,6 рази. Причиною такої поведінки є достатньо добра тривкість оксиду титану.

Густина струму (J) та потенціал (E) корозії спеченого титану

40% H ₂ SO ₄				20% HCl			
без обробки		після оксидування		без обробки		після оксидування	
J , A/m ²	E , V	J , A/m ²	E , V	J , A/m ²	E , V	J , A/m ²	E , V
1,9	-0,49	0,035	-0,37	0,6	-0,5	0,004	-0,32

Гравіметричний метод. Зразки спеченого сплаву без захисного покриття у 40%-му розчині сульфатної кислоти починають кородувати вже через три доби, про що свідчать результати досліджень швидкості корозії ваговим методом (рис. 6a, крива 2). На 30 day експозиції (720 h) вона становить $0,8011$ g/(m²·h). За триваліших витримок корозійні втрати зразків стабілізуються, а вже на 50 day починають стрімко зростати. З часом (після 60 days) вони зменшуються. Швидкість корозії спеченого титану у 40%-му розчині сульфатної кислоти, розрахована на базі 100-добової витримки в агресивному середовищі, становить $0,4712$ g/(m²·h).

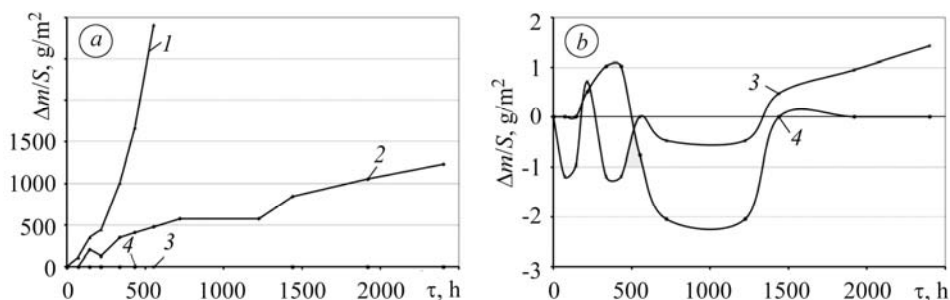


Рис. 6. Кінетика втрати маси зразками спеченого титану BT1-0 без обробки (1, 2) і після оксидування (3, 4) у 40% H₂SO₄ (2, 3) та 20% HCl (1, 4).

Fig. 6. Kinetics of the specimens mass loss of sintered BT1-0 titanium without treatment (1, 2) and after oxidizing (3, 4) in 40% H₂SO₄ (2, 3) and 20% HCl (1, 4).

Зразки спеченого сплаву BT1-0 без захисного покриття в 20%-му розчині хлоридної кислоти кородують інтенсивніше, ніж у сульфатній кислоті. Вони відразу втрачають масу, причому після 9 days (216 h) витримки кородування монотонно пришвидшується (рис. 6a, крива 1). Швидкість корозії на 23 day $5,2755$ g/(m²·h), що на порядок вище, ніж у сульфатній кислоті.

Корозійні пошкодження зразків, згідно з результатами металографічних досліджень, мають вибірковий характер, спричинений макро- і мікроструктурною неоднорідністю матеріалу (рис. 7). До інтенсивнішого корозійного розчинення схильні менш структурно оформлені елементи. За корозії у хлоридній кислоті ці процеси мають чіткіший глибинний характер.

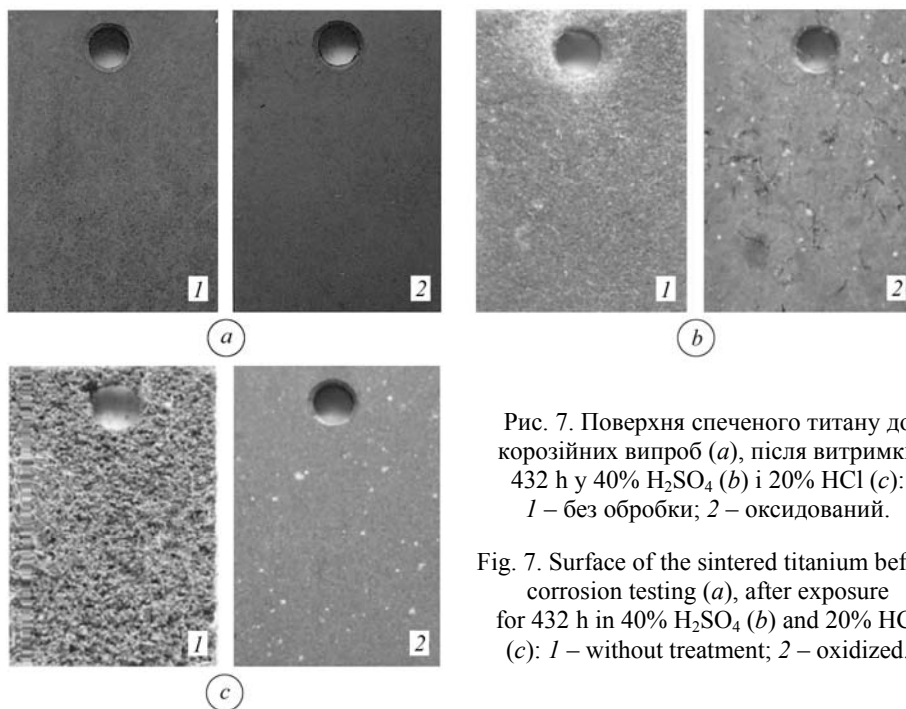


Рис. 7. Поверхня спеченого титану до корозійних випроб (а), після витримки 432 h у 40% H_2SO_4 (b) і 20% HCl (c): 1 – без обробки; 2 – окисдований.

Fig. 7. Surface of the sintered titanium before corrosion testing (a), after exposure for 432 h in 40% H_2SO_4 (b) and 20% HCl (c): 1 – without treatment; 2 – oxidized.

Дослідження швидкості корозії окисдованих зразків спеченого титану ваговим методом у 40%-му розчині сульфатної кислоти впродовж 100 days експозиції не виявили істотних змін їх маси (рис. 6, крива 3). Швидкість корозії порівняно зі зразками без обробки менша на три порядки ($0,0004 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$) і свідчить про їх високу корозійну тривкість.

Слід зауважити, що корозійні процеси в сульфатній кислоті немонотоні: фіксуємо то втрати, то прирости їх маси після чергових вибірок, які, однак, не перевищують $\pm 1,0 \text{ g}/\text{m}^2$ (рис. 6b, крива 3). Це слід пов'язувати з чутливістю оксидування до дефектів структури, її макро- та мікронеоднорідностей, високої густини вакансій (особливо поблизу пор) та дислокацій, значної протяжності меж зерен та субзерен [9]. Оксидні плівки, сформовані у місцях з дефектами, в зонах структурної неоднорідності вразливіші до дії агресивного середовища. Тут корозія інтенсифікується, залишаючи відповідні ураження поверхневої оксидної плівки – пітинги (рис. 7). Цьому особливо сприяють ниткоподібні структурні елементи титанової матриці. Через переважання корозійного “оголення” дефектів окисдовані зразки за витримки у кислоті втрачають масу, а внаслідок домінування процесів наповнення продуктами корозії вивільнених дефектів – навпаки, набирають.

Характер зміни маси окисдованих зразків у 20%-му розчині хлоридної кислоти такі самі, як і в сульфатній, хоча виразніший через більшу агресивність середовища. Зокрема, амплітуда зміни маси зразків більша і сягає до $\pm 2 \text{ g}/\text{m}^2$, а частота таких змін менша (рис. 6b, крива 4). Відповідно швидкість їх корозії $0,0014 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, що на порядок перевищує цю величину у сульфатній кислоті, хоча ефект захисту оксидуванням такий самий (опір корозії зростає на три порядки). Корозійне руйнування захисної оксидної плівки рівномірне: металографічні

дослідження поверхні зразків не фіксують помітних змін (рис. 7) за загального стоншення зразка під час експозиції у кислоті.

ВИСНОВКИ

Встановлено ефективність захисту термодифузійним оксидуванням спеченого титану VT1-0. Електрохімічними дослідженнями та корозійними випробуваннями у сульфатній та хлоридній кислотах виявлено, що протикорозійний захист забезпечують поверхнева плівка діоксиду титану в модифікації рутилу завтовшки 5...10 μm та підшар до 35 μm з градієнтним твердим розчином кисню. Оксидна плівка, сформована на поверхні зразків, надійно захищає сплав у цих середовищах: потенціали корозії зміщуються в бік додатних значень, а її струми зменшуються на два порядки. Швидкість корозії зразків у 40%-му розчині сульфатної кислоти 0,0004 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, а в 20%-му хлоридної 0,0014 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$. При цьому ефект захисту оксидуванням в обох агресивних середовищах сумірний: опір корозії зростає на три порядки. Характерними корозійними ураженнями поверхневої оксидної плівки у сульфатній кислоті є пітинги, тоді як у хлоридній руйнування рівномірне.

РЕЗЮМЕ. Исследовано сопротивление коррозии образцов спеченного титана, полученных методами порошковой металлургии, при комнатной температуре в 40% H_2SO_4 и 20% HCl . Показано, что модифицирование поверхностных слоев образцов элементами внедрения, в частности кислородом, повышает коррозионную стойкость. Максимальный эффект защиты от агрессивной среды обеспечивает оксидная пленка, полученная термодиффузионным оксидированием при насыщении из контролируемой кислородсодержащей газовой среды и окислением на воздухе: коррозионная стойкость повышается на три порядка по сравнению с незащищенной поверхностью.

SUMMARY. The corrosion resistance of the sintered titanium specimens, obtained by powder metallurgy in the 40% aqueous solution of sulfuric acid and 20% aqueous solution of chloride acid at room temperature is investigated. It is shown that the modification of surface layers of sintered titanium specimens by interstitial elements, particularly oxygen, increases the corrosion resistance. The maximum protection effect against aggressive medium is provided by the oxide film, obtained by thermodiffusion saturation in oxygen-controlled gas environment and oxidation in air: corrosion resistance increases by three orders of magnitude compared to the unprotected surface.

1. *Коррозия:* Справ. / Под ред. Л. Л. Шрайера: Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
2. *Глазунов С. Г., Моисеев В. Н.* Титановые сплавы. Конструкционные титановые сплавы. – М.: Металлургия, 1974. – 368 с.
3. *Ительсон Г. М.* Титановое оборудование. – М.; Л.: Машиностроение, 1964. – 148 с.
4. *Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева и др. // Наука та інновації. Інноваційні проекти Національної академії наук України. – 2005. – 2, № 2. – С. 44–57.*
5. *Апробация порошков гидрированного титана производства КП “ЗТМК” в технологических процессах порошковой металлургии / О. М. Ивасишин, В. В. Тэлин, М. В. Матвийчук и др. // Сб. тр. междунар. конф. “Ti-2007 в СНГ” (15–18 апреля 2007 г., Ялта). – К.: РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2007. – С. 73–78.*
6. *Анохин В. М., Огнев Р. К., Саливон В. П.* Титановые изделия из порошков // Производство легких цветных металлов и электродной продукции. – 1984. – № 2. – С. 23–25.
7. *Титановые пористые проницаемые материалы, полученные из смеси порошковых компонентов TiH_2 и $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ / О. М. Ивасишин, А. Г. Моляр, М. В. Матвийчук и др. // Сб. тр. междунар. конф. “Ti-2011 в СНГ” (25–28 апреля 2011 г., Львов). – К.: РИО ИМФ им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, 2011. – С. 19–21.*
8. *Применение гидрированного титана с заданным содержанием кислорода для получения изделий методом порошковой металлургии / И. О. Быков, А. В. Овчинников, С. И. Давыдов и др. // Теория и практика металлургии. – 2011. – № 1–2. – С. 65–69.*
9. *Кохстад П.* Высокотемпературное окисление металлов. – М.: Мир, 1969. – 392 с.

Одержано 16.04.2013