Сергій ЛАВРИСЬ, Христина ШЛЯХЕТКА

КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ТИТАНУ ТЕХНІЧНОЇ ЧИСТОТИ GRADE 2 В РОЗЧИНІ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ ПІСЛЯ ХІМІКО-ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: lavrys92@gmail.com

Serhii LAVRYS, Khrystyna SHLIAKHETKA

CORROSION PROPERTIES OF C.P. TITANIUM GRADE 2 IN THE HYDROCHLORIC ACID SOLUTION AFTER THERMOCHEMICAL TREATMENT

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: lavrys92@gmail.com

ABSTRACT

The influence of thermochemical treatment (gas nitriding, non-contact powder-pack boriding in oxygen-containing environment) on the physico-mechanical and corrosion properties of c.p. titanium Grade 2 was investigated. The corrosion resistance of titanium Grade 2 in the initial state and after the thermaochemical treatment was evaluated by electrochemical (potentiodynamic) tests. It was established that the investigated nitriding regimes effectively increased the corrosion resistance of titanium Grade 2 in a 20% aqueous solution of hydrochloric acid. The corrosive resistance of boriding samples in this aggressive environment was decreased.

KEY WORDS: *titanium, hardening, nitriding, boriding, corrosion properties.*

ВСТУП

На сьогоднішній день у промисловості в якості хіміко-термічної обробки титану та його сплавів широко застосовують газове азотування. Завдяки високій хімічній інертності, біосумісності, твердості, зносо- та корозійній тривкості нітридного шару газове азотування титану застосовують у авіа- та машинобудуванні, хімічній промисловості, медицині [1, 2].

Проте розвиток сучасної техніки вимагає підвищення працездатності машин і механізмів через постійно зростаючі робочі температури експлуатації, високі швидкості, складні механізми навантаження, посилення впливу агресивного середовища на матеріал тощо. Окрім високої зносо- та корозійної тривкості, до модифікованих шарів ставлять вимоги високої жароміцності, жаротривкості, опірності проти окиснення за високих температур [3, 4].

Для цього доцільно використовувати термодифузійне насичення поверхні бором (борування), в результаті чого на поверхні титану утворюються бориди – TiB і TiB_2. Перевагою боридних шарів порівняно з нітридними є також їх вищі показники жаротривкості, твердості, модуля пружності, зносотривкості, тепло- та електропровідності, жароміцності. Однак основним недоліком борування порівняно з азотуванням є температура ведення процесу (для борування – 1100…1500 °C; для азотування – 750…1050 °C). За таких високих температур процесу катастрофічно деградує титанова матриця, що негативно впливає на механічні властивості титану, формуються товсті боридні шари високої твердості та крихкості, які схильні до сколювання та відшарування під дією контактних навантажень [5, 6].

У даній роботі використовували борування титану над засипкою у кисневмісному середовищі [7]. Кисневмісне насичувальне середовище підвищує реакційну активність компонентів середовища, що дозволяє знизити температурний інтервал термодифузійного насичення бором до 750…913 °C (α-область титану). Це позитивно впливає на механічні характеристики основи матеріалу. За рахунок присутності кисневмісного середовища, окрім твердих боридних шарів, формується перехідний дифузійний шар Ti(O), що дозволяє уникнути різкого градієнта властивостей між боридним шаром та титановою матрицею, а, відтак,

унеможливлюється розтріскування та сколювання поверхневих шарів. Окрім цього, перевагою борування над засипкою є усунення налипання та припікання матеріалу засипки до поверхні титану, що істотно покращує якість обробленої поверхні порівняно з традиційним боруванням у засипці [7, 8].

Виходячи з вище сказаного, мета роботи – дослідити фізико-механічні та корозійні властивості титану після борування над засипкою у кисневмісному середовищі та порівняти їх із властивостями титану після традиційного газового азотування за аналогічних температур насичення.

МЕТОДОЛОГІЯ

Досліджували зразки розмірами 30×10×3 mm, виготовленні з технічно чистого титану Grade 2 (аналог ВТ1-0).

В якості хіміко-термічної обробки були вибрані наступні методи термодифузійного насичення поверхні титану: азотування та борування за температури 750 °С (α-область) та 900 °С (близької до температури α↔β-перетворення) впродовж 5 h. Для азотування використовували газоподібний азот технічної чистоти, який перед подачею у реакційний простір печі висушували та звільняли від кисню, пропускаючи через капсулу з силікагелем та нагріту на ~50 ºС вище температури насичення титанову стружку. Безконтактне борування виконували над засипкою порошку карбіду бору B_4C у кисневмісному середовищі (p_{O_2}=1 Pa).

Корозійну тривкість титану марки Grade 2 у вихідному стані та після хіміко-термічних обробок оцінювали електрохімічними дослідженнями. Для вимірювання електрохімічних характеристик застосовували установку: потенціостат IPC-Pro, трьохелектродну комірку та ПК. Дослідження здійснювали у 20 %-му водному розчині хлоридної кислоти. Електродні потенціали досліджуваних зразків у корозивних середовищах вимірювали відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння. Допоміжним електродом служила платинова сітка. Швидкість розгортки потенціалу становила 5 mV/s.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Після термодифузійного насичення бором за температури 750 ºС боридних фаз у дифракційному спектрі не фіксуємо. Натомість спостерігаємо зміщення рефлексів матричної фази (α-титан) у бік ближніх кутів відбиття, що вказує на більшу деформацію кристалічної ґратки титану за рахунок розчинення в ній кисню, тобто формується дифузійний шар Ti(O). Зі збільшенням температури насичення до 900 ºС на дифрактограмі фіксуємо широкий спектр рефлексів, властивий моноборидy титану TiB, тобто на поверхні титану формується однофазна поверхнева боридна плівка. Рефлекси TiB-фази невисокої інтенсивності, що свідчить про незначний вміст останньої на поверхні.

Азотування за температури 750 ºС формує на поверхні зразків плівку нижчого нітриду титану Ti_2N (ε-фаза). При цьому, як і за борування, спостерігаємо збільшення міжплощинних віддалей рефлексів α-Ti, що свідчить про формування під однофазною нітридною плівкою перенасиченого твердого розчину азоту в титані – Ti(N). Зі збільшенням температури термодифузійного насичення до 900 ºС формується двофазна нітридна плівка, яка містить як нітрид нижчої валентности Ti_2N, так і мононітрид TiN (δ-фаза). Відносна інтенсивність ліній ε-фази титану є вищою за інтенсивності рефлексів δ-фази титану, що вказує на більшу кількість першої фази у поверхневому шарі. Слід відзначити, що зі збільшенням температури азотування збільшується інтенсивність рефлексів нітридних фаз на фоні зменшення інтенсивності рефлексів α-титану, що якісно свідчить про ріст та потовщення нітридної плівки.

Топографія поверхні досліджуваних зразків у вихідному стані є дзеркальною із поодинокими мікроподряпинами. Азотування чи борування за температури 750 °С незначно посилюють рельєфність поверхні внаслідок інтенсивного проникнення атомів межами зерен, оскільки останні є сприятливими шляхами для полегшеної дифузії. Для підтвердження цієї гіпотези виконували рентгеноспектральний мікроаналіз зразків після хіміко-термічної обробки, який засвідчив, що саме межі зерен слугують новими центрами зародження нітридних чи боридних шарів, тобто дифузія атомів втілення у титані протікає за зерномежевим механізмом.

Із підвищенням температури хіміко-термічної обробки рельєфність поверхні посилюється. Після азотування за температури 900 °С на поверхні формується складна багатошарова двофазна плівка, яка повторює межі зерен титанової матриці. Натомість після борування за температури 900 °С на поверхні формується однофазна плівка моноборида титану.

Збільшення рельєфності поверхні титану після хіміко-термічної обробки впливає на геометричні параметри якості поверхні. Незалежно від способу та температури обробки висотні параметри шорсткості поверхні титану Grade 2 зростають, а крокові зменшуються. Слід відзначити, що борування слабше збільшує висотні параметри шорсткості поверхні (табл. 1).

Таблиця 1. Параметри шорсткості поверхні після різних режимів хіміко-термічної обробки

Table 1. Parameters of titanium surface roughness after thermochemical treatment

Обробка	R_a, μm	R_t, μm	R_p, μm	R_v, μm	S, μm
Вихідний стан	0,054	0,241	0,124	0,117	2,21
Борування 750 °С	0,087	0,392	0,174	0,218	1,31
Азотування 750 °С	0,134	0,587	0,284	0,303	2,04
Борування 900 °С	0,405	1,612	0,854	0,758	1,04
Азотування 900 °С	0,465	1,704	0,741	0,963	1,01

За результатами дюрометричного аналізу встановлено, що зі збільшенням температури хіміко-термічної обробки рівень поверхневого зміцнення (глибина зміцненого шару, нано- та мікротвердість) та модуль Юнга підвищуються. Азотування забезпечує більшу поверхневу твердість та модуль Юнга. Натомість процеси борування – більш плавний та глибший зміцнений шар (табл. 2). Слід відзначити, що поверхнева мікро- і нанотвердість титану після борування чи азотування дещо відрізняються. Це зумовлено тим, що поверхнева твердість є інтегральною характеристикою, яка залежить від глибини проникнення індентора, тому визначається фазовим складом та морфологією поверхневих зміцнених шарів. Зі збільшенням глибини проникнення індентора твердість спадає, оскільки зменшується вміст дифундуючого елемента, а, відповідно, і рівень зміцнення (табл. 2). Під час мікроіндентування титану глибина проникнення індентора є більшою за товщину сформованої нітридної чи боридної плівок, тобто індентор пробиває ці плівки. Натомість під час наноіндентування глибина проникнення індентора дозволяє оцінити твердість самої плівки.

Таблиця 2. Результати мікро- та наноіндентування титану Grade 2 після хіміко-термічної обробки

Table 2. Results of micro- and nanoindentation of titanium Grade 2 after thermochemical treatment

Обробка	Мікротвердість		Наноіндентування						Глибина шару, μm
	$Hv_{0,98}$, GPa	$Hv_{0,49}$, GPa	H_{IT}, GPa	E_{IT}, GPa	C_{IT}, %	R_{IT}, %	H_{VIT}	η_{IT}	
Вихідний	1,47	1,51	2,66	134,7	2,48	-0,09	251,4	12,8	–
Азотування 750 °С	3,56	3,84	11,47	191,3	1,25	-0,16	1082,8	38,2	26
Борування 750 °С	5,61	6,01	5,91	149,7	2,54	-0,10	560,03	24,8	44
Азотування 900 °С	12,23	14,46	16,29	238,9	0,48	-0,17	1537,8	50,2	49
Борування 900 °С	8,91	9,12	13,37	191,6	0,41	-0,08	1268,2	38,4	86

Мікроструктура титану Grade 2 у вихідному стані є характерною для α-сплавів (рис. 1, *а*). Структура представлена поліедричними зернами α-фази, розмір яких становить ~ 20 μm та не перевищує 50 μm. Така дрібнодисперсна структура формується внаслідок пластичної деформації в температурній зоні існування α–фази й подальшого рекристалізувального відпалу за 600…800 °С.

Після хіміко-термічної обробки градієнтний зміцнений шар структурно виявляється меншими α–зернами зі зниженим ступенем розтравлювання (альфований шар) (рис. 1, *b* – *e*). Товщина нітридної плівки, отриманої після азотування за температури 750 °С, становить ~ 3…4 μm (рис. 1, *b*). Унаслідок розчинення азоту в титановій матриці формується газонасичена зона – твердий розчин азоту в α-титані, величина якого становить ~ 26 μm, що корелює із результатами, отриманими згідно з аналізом зміни градієнта мікротвердості поверхневого шару. Підвищення температури азотування до 900 °С потовщує азотований шар: товщина нітридної плівки становить ~ 5…7 μm (рис. 1, *c*), а альфованого шару ~ 50 μm. Витримка за температури 900 °С і подальше повільне охолодження зумовлює формування α-фази у вигляді поодиноких пластин.

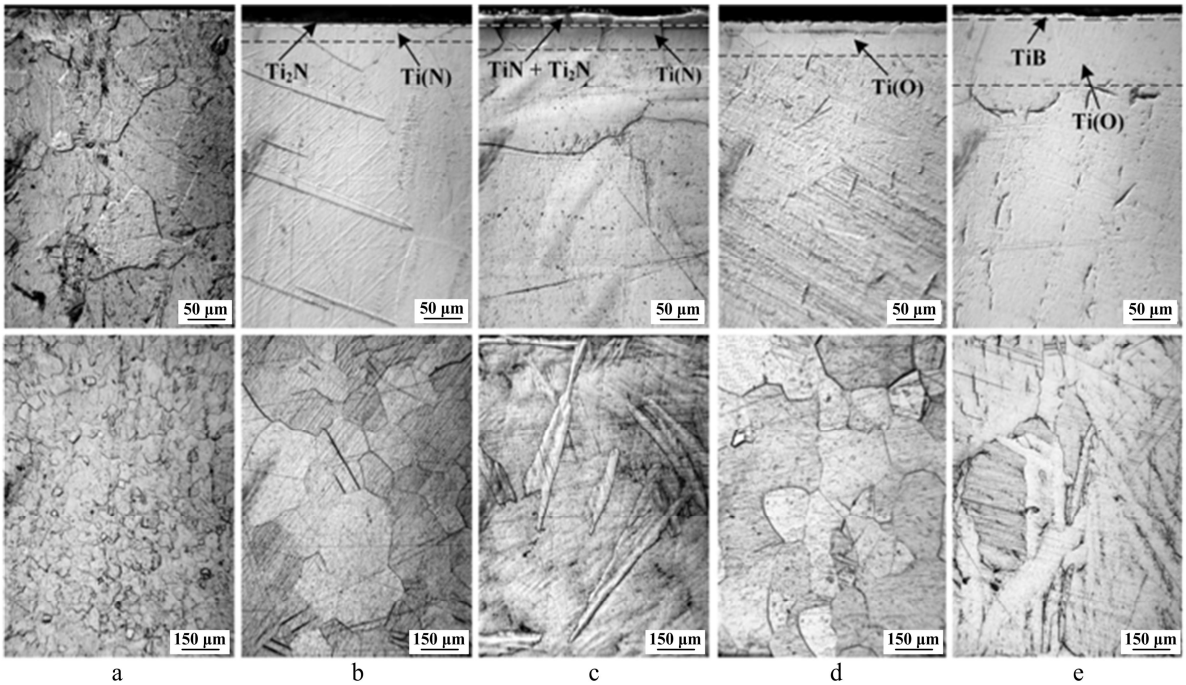

Рис. 1. Мікроструктура титану Grade 2 у вихідному стані (*a*) та після наступного азотування (*b*, *c*) або борування (*d*, *e*) за температури 750 °С (*b*, *d*) і 900 °С (*c*, *e*).

Fig. 1. The microstructure of titanium Grade 2 in the initial state (*a*) and after the subsequent nitriding (*b*, *c*) or boriding (*d*, *e*) at a temperature of 750 °C (*b*, *d*) and 900 °C. (*c*, *e*).

Температура 750 ºС виявилась занизькою для формування боридів титану. Однак розміри зерен у приповерхневому шарі дещо збільшились, що свідчить про формування пересиченого твердого розчину кисню у титані. Величина цього шару не перевищує 45 μm (рис. 1, *d*). Дані результати корелюють із результатами оцінки глибини дифузійного шару за зміною мікротвердості від поверхні до матриці матеріалу. На зразках, котрі насичувались за температури 900 ºС, формується однофазна поверхнева плівка товщиною 5…10 μm (рис. 1, *e*). Глибина дифузійного шару становить 80…90 μm. Матриця матеріалу також представлена у вигляді пластин α-фази (рис. 1, *e*).

Результати потенціодинамічних досліджень, отримані у 20 %-му розчині хлоридної кислоти, наведенні на рис. 2. Екстраполюючи отримані лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії, визначали основні показники корозії i_{cor} та E_{cor} (табл. 3).

Потенціодинамічні поляризаційні криві в розчині хлоридної кислоти типові для сплавів, схильних до пасивації (рис. 2).

Характер анодної кривої у необробленого титану (рис. 2) свідчить про утворення стійких оксидних плівок. Спостерігаємо пасивну область, котра зумовлена стійкістю поверхневої плівки. За подальшої поляризації, за потенціалу ~ 1,5 V спостерігаємо пришвидшення процесу розчинення матеріалу. Струм корозії титану марки Grade 2 у вихідному стані у даному розчині становить 0,03 A/m^2, а потенціал корозії -0,52 V.

Азотування дозволяє суттєво (на два порядки) підвищити корозійну тривкість в агресивному середовищі порівняно з необробленим титаном. Висока корозійна тривкість нітридів обумовлена їхньою високою термодинамічною стабільністю, тобто міцністю Ti-N зв'язків. Ефективність нітридних покриттів, визначається, в основному, електрохімічним механізмом дії. Стаціонарний потенціал зразків з нітридними покриттями відповідає пасивній області титану, внаслідок підвищення ефективності катодного процесу.

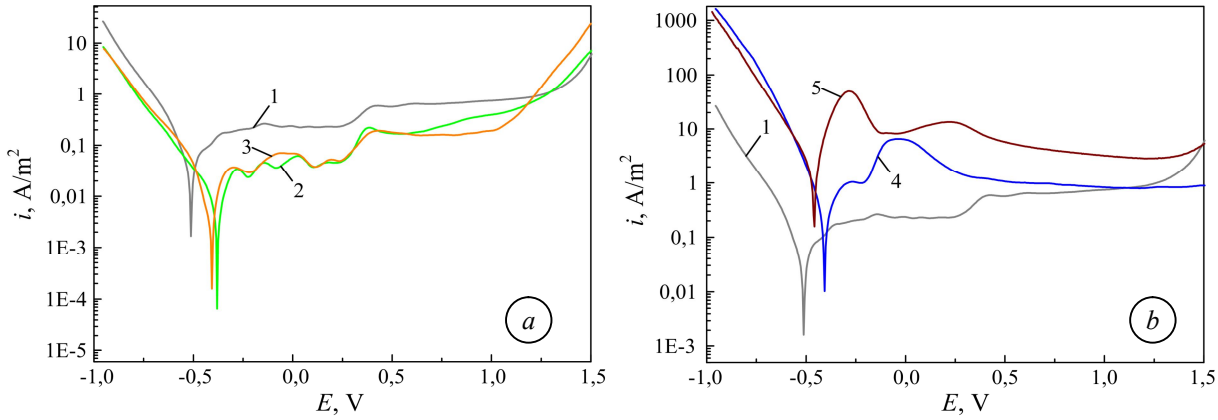

Рис. 2. Поляризаційні криві титану Grade 2 зняті у розчині 20 % HCl після азотування (*a*) та борування (*b*): *1* – вихідний стан; *2* – після азотування за 750 °C; *3* – після азотування за 900 °C; *4* – після борування за 750 °C; *5* – після борування за 900 °C.

Fig. 2. Polarization curves of titanium Grade 2 are removed in a solution of 20% HCl after nitriding (*a*) and boriding (*b*): *1* – the initial state; *2* – after nitriding at 750 °C; *3* – after nitriding at 900 °C; *4* – after boriding at 750 °C; *5* – after boriding at 900 °C.

Встановили, що досліджувані режими азотування ефективно підвищують корозійну тривкість титану Grade 2 у 20 %-му розчині хлоридної кислоти. Після азотування за температур 750 та 900 °C значення струмів корозії знижуються на порядок порівняно з необробленим зразком та становлять 0,0044 та 0,0046 A/m^2 відповідно. Відтак і корозійна тривкість таких зразків на порядок вища, ніж необробленого титану марки Grade 2. Значення потенціалу корозії зміщуються в бік додатніх значень і становлять -0,39 та -0,43 V. Незважаючи на те, що за 900 °C формується нітрид TiN, котрий є стійкішим від TiN_2 [9] (який формується за нижчих температур азотування), значення струмів корозії таких зразків є на одному рівні (рис. 2 та табл. 3). Причиною цього може бути значне підвищення шорсткості поверхні у випадку формування нітриду TiN, котре зумовлює збільшення фактичної площі контактування матеріалу з агресивним середовищем, а також збільшення мікродефектів покриття.

Таблиця 3. Вплив хіміко-термічної обробки на корозійно-електрохімічні характеристики титану Grade 2 у 20 % розчині HCl

Table 3. Influence of thermщchemical treatment on corrosion-electrochemical characteristics of titanium Grade 2 in 20% HCl solution

Обробка	E_{corr}, V	i_{corr}, A m^{-2}
Вихідний	–0,52	0,03
Азотований за 750 °C	–0,39	0,0044
Азотований за 900 °C	–0,43	0,0046
Борований за 750 °C	–0,41	0,1701
Борований за 900 °C	-0,47	1,034

Відомо, що більшість інтерметалідних сполук, оксидів, гідридів та інших сполук титану мають високу твердість, це дозволяє значно зменшити зношування, підвищити стійкість матеріалів проти заїдання під час тертя, шляхом хіміко-термічної обробки їх поверхні. При цьому корозійна тривкість зберігається, а в деяких випадках і підвищується [10]. Такого ефекту ми змогли досягнути шляхом азотування, однак виявилось, що вибрані режими борування не

забезпечили такого комплексного ефекту. Незважаючи на підвищення трибологічних характеристик титану марки Grade 2 шляхом створення на поверхні боридного шару, корозійна тривкість таких зразків у 20 %-му водному розчині хлоридної кислоти не поліпшується, а навіть погіршується (рис. 2 та табл. 3). Струм корозії борованого за температури 750 °С зразка зростає на порядок порівняно з необробленим титаном і становить 0,1701 A/m^2 (табл. 3). Значення потенціалу корозії зміщується в бік додатніх значень і становить -0,41 V. Формування на поверхні боридної плівки сприяє дальшому погіршенню протикорозійних характеристик поверхні титану. Струм корозії борованого за температури 90 °С зразка зростає вже на два порядки порівняно з необробленим титаном та становить 1,034 A/m^2 (табл. 3). Значення потенціалу корозії зміщується у бік від'ємних значень до -0,47 V.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що азотування за температури 750 °С формує тонку однофазну поверхневу плівку, яка представлена нітридом нижчої валентності Ti_2N, натомість після борування за такої температури змін у фазовому складі поверхні не спостерігається. З підвищенням температури хіміко-термічної обробки, після азотування поверхнева плівка змінюється з однофазної (Ti_2N) на двофазну (Ti_2N+TiN), а після борування на поверхні формується однофазна плівка, яка представлена моноборидом TiB. Показано, що досліджувані режими азотування ефективно підвищують корозійну тривкість титану Grade 2 у 20 %-му розчині хлоридної кислоти (струми корозії зростають на два порядки порівняно з необробленим матеріалом). Корозійна тривкість борованих зразків у розчині 20 % HCl погіршується (струми корозії збільшуються на один-два порядки).

ЛІТЕРАТУРА

1. Федірко В.М., Погрелюк І.М. Азотування титану та його сплавів. – Київ: Вид. Наукова думка, 1995. – 221 с.
2. Pohrelyuk I. and Fedirko V. Titanium Alloys – Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications: Chemico-thermal treatment of titanium alloys – Nitriding (Chapter 7) – Ed.: Akm Nurul Amin. – In Tech, 2012. – P. 141–174.
3. Leyens C. and Peters M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2003. – 532 p.
4. Liu J., Alfantazi A. and Asselin E. Influence of cupric, ferric, and chloride on the corrosion of titanium in sulfuric acid solutions up to 85 °C // Corrosion. – 2014. – Vol. 70. – P. 29–37.
5. Kara G., Purcek G. and Yanar H., Improvement of wear behaviour of titanium by boriding // Industrial lubrication and tribology. – 2017. – Vol. 69 – P. 65–70.
6. Kulka, M., Makuch, N., Dziarski, P., Mikolajczak, D. and Przestacki, D. Gradient boride layers formed by diffusion carburizing and laser boriding // Optics and Lasers in Engineering. – 2015. – Vol. 67. – P. 163–175.
7. Притула А. О., Погрелюк І. М., Федірко В. М. Взаємодія аморфного бору з титановими сплавами у газовому кисневмісному середовищі // Фіз.-хім. механіка матеріалів. –2006. – № 5. – С. 30–34.
8. Погрелюк І. М., Федірко В. М., Самборський О. В. Поверхневе зміцнення титанових сплавів термодифузійним контактним насиченням з карбіду бору // Наукові нотатки. – 2011. – № 31. – С. 265–269.
9. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе. – Москва: Изд. Металлургия, 1985. – 80 с.
10. Вовк С.Т., Мельник П.И., Мелехов Р.К., Круцан А.М. Повышение стойкости титанового оборудования химических производств путем термодиффузионного насыщения. // Фіз.-хім. механіка матеріалів – 1980. – № 3. – С. 95–98.